

Beiträge
zur
Chemie des Tellurs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

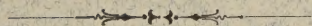
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Theodor Ingelfinger
aus Heilbronn a. N.



Tübingen.

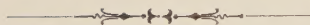
Druck von H. Laupp jr.

1896.

Beiträge
zur
Chemie des Tellurs.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von
Theodor Ingelfinger
aus Heilbronn a. N.



Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1896.

Von der Fakultät angenommen den 28. Februar 1896.

Seinen lieben Eltern

in

. Dankbarkeit gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Vorliegende Untersuchung wurde im chemischen Institute der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Karl Seubert begonnen und unter Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann zu Ende geführt. Es gereicht mir zur grossen Freude, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Karl Seubert und Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann für das mir stets zugewendete Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

The first thing that we do is to make a list of the things that we want to do. This list is called a "to-do" list. It is a list of things that we want to do, and it is usually written on a piece of paper. We can write down the things that we want to do, and then we can check them off as we do them. This helps us to keep track of what we need to do, and it also helps us to remember to do them. We can use a "to-do" list for anything that we want to do, and it is a very useful tool. We can use it to keep track of our work, our schoolwork, our shopping, and our personal life. It is a simple, but very effective, way to organize our lives.

Die vorliegende Arbeit wurde zunächst in der Absicht unternommen, durch acidimetrische Bestimmung der tellurigen Säure oder der Tellursäure eine Atomgewichtsbestimmung des Tellurs auf neuem Wege auszuführen, ähnlich wie dies vor Kurzem von Karl Seubert und W. Pollard¹⁾ für das Molybdän geschehen ist.

Es musste hierzu in erster Linie das acidimetrische Verhalten der genannten Säuren studiert werden, da über dasselbe Angaben noch nicht vorlagen. Als im Laufe der Untersuchung sich ergab, dass der ursprüngliche Plan im Prinzip zwar ausführbar war, jedoch wegen der Schwierigkeit, Salze von hinreichend sicherer Zusammensetzung zu erhalten, keine Aussicht auf Erfolg bot, wurde die Arbeit nach einer anderen Seite hin erweitert, indem die Zusammensetzung der Tellurite und Tellurate, über welche meist nur ältere Angaben qualitativer Natur vorlagen, auch quantitativ festgestellt und mit jener der Sulfite und Karbonate verglichen wurde.

Reindarstellung von Tellur und Wiedergewinnung des Tellurs aus Rückständen.

Das von Kahlbaum in Berlin bezogene als rein bezeichnete Tellur stellte cylindrische Stäbchen dar, vom Aussehen des metallischen Zinks, mit strahligem Bruche. Dasselbe löste sich in feingepulvertem Zustande mit sehr schwach grünlicher Färbung beinahe vollständig in verdünnter Salpetersäure auf. Zur weiteren Reinigung desselben wurde in folgender Weise verfahren: Das grobgepulverte Tellur wurde auf mehrere grosse Porzellanschiffchen verteilt und diese in einem schwer schmelzbaren Glasrohre in einem kleinen Verbrennungsofen im Wasserstoffstrome erhitzt. Das Wasserstoffgas wurde aus arsenfreiem Zink und verdünnter

1) Inaug.-Dissert. Tübing. 1895.

reiner Schwefelsäure entwickelt und passierte in einem Reinigungsapparate hintereinander alkalische Bleizuckerlösung, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Kalilauge, Schwefelsäure, zuletzt ein langes U-rohr, das mit Schwefelsäure getränkten Bimsteinstückchen gefüllt war. Nachdem die Luft im ganzen Apparate durch einen lebhaften Wasserstoffstrom verdrängt war, wurde allmählich erhitzt und zuletzt in starkem Glühen erhalten, bis alles Tellur bis auf einen äusserst geringen Rückstand überdestilliert war. Nach vollständigem Erkalten wurde das überdestillierte Tellur mit einem Glasstabe herausgeschoben. Es ist zu bemerken, dass das überdestillierte Tellur drei Zonen in der Röhre bildete; die äussere enthielt ein graues staubfeines Pulver, diesem folgte ein schöner Sublimat von langen glänzenden, radial in die Röhre ragenden Nadeln, hierauf, den Schiffchen zunächst, der grössere Teil des Tellurs in kompakten Massen neben grösseren erstarrten Tropfen.

Die im Laufe der Untersuchung sorgfältigst gesammelten Tellurrückstände wurden zur Wiedergewinnung mit starker Salpetersäure oxydiert und nach Abrauchen der Salpetersäure mit konzentrierter Salzsäure (zur Ueberführung der Nitrate in Chloride) mehrmals abgedampft. Die rückständige Salzmasse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und vom Ungelösten abfiltriert (worunter Bleisalz). Nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure wurde sodann in die auf etwa 80° und mehr gehaltene Lösung einen Tag lang schweflige Säure eingeleitet. Der entstandene grauschwarze Niederschlag wurde durch Absaugen und Auswaschen mit heissem destillierten Wasser möglichst schnell gereinigt und, auf glasierte Porzellánteller gestrichen, rasch getrocknet. Waltet bei der Reduktion die freie Salzsäure in der Lösung nur gering vor, so ist die Abscheidung von Tellur eine träge; übersättigt man eine solche mit schwefliger Säure gesättigte Lösung mit Salzsäure, so findet binnen Kurzem eine reichliche Abscheidung von Tellur statt. Die Farbe des so erhaltenen Tellurs kann grau bis sammtschwarz sein, in letzterem Falle hinterlässt dasselbe bei der Destillation einen ziemlichen Rückstand (Tellurmetall). Das aus den Rückständen wiedergewonnene Tellur wurde hierauf so oft der Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen, bis dasselbe ohne Rückstand sich verflüchtigte. Die langen Kristallnadeln wurden sorgsam ausgelesen und mit diesen zwei Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt. Das in Stäbchen zusammengeflossene Tellur zeigte eine silberglänzende Oberfläche; die konvexe schön spiegelnde Oberfläche

war stellenweise durch blasige Höhlungen unterbrochen, aus der ebenen Oberseite, welche durch Kristallaggregate federig gestrichelt war, ragten vereinzelt grosse, gut ausgebildete Kristalle hervor.

In fein gepulvertem Zustande löste sich das gereinigte Tellur ohne Rückstand in verdünnter Salpetersäure auf. Das mit Tellurpulver gekochte Wasser hinterliess beim Abdampfen keinen Rückstand.

Bestimmung des Atomgewichts.

Zur Kontrolle wurde mit dem so gereinigten Tellur eine Atomgewichtsbestimmung nach dem schon von Berzelius¹⁾ und von Brauner²⁾ befolgten Verfahren der Oxydation zu Tellurdioxyd vorgenommen.

Das Tellur wurde im Achatmörser zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben und, nach scharfem Trocknen im Vakuum bei 100°, in einem geräumigen Platintiegel eingewogen; mit ziemlich Wasser angeetzt, stark verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss zugegeben und nach Bedeckung des Tiegels mit einem Uhrglas längere Zeit an einem warmen Orte sich selbst überlassen; nachdem das Tellur zum grössten Teil in grauweisses Dioxyd übergegangen war, wurde vorsichtig im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit starker Salpetersäure wiederholt angeetzt und wieder zur Trockne gebracht; hiedurch liess sich ein Spritzen beinahe ganz vermeiden. Der Tiegel wurde hierauf solange stärker erhitzt, bis das Dioxyd nahezu zusammengeflossen war, nach dem Erkalten im Exsickator wurde die Gewichtszunahme ermittelt.

Analytischer Beleg:

O=16 O=15,96

- | | | |
|------------------------------------|--|-------------------|
| 1) nadelförmiges Tellur: | 0,8426 gr = 1,0540 gr TeO ₂ = 127,499 = 127,180 | Atom-
gewicht. |
| 2) nadelförmiges Tellur: | 0,9450 gr = 1,1821 gr TeO ₂ = 127,519 = 127,200 | |
| 3) in Tröpfchen erstarrtes Tellur: | 0,7420 gr = 0,9288 gr TeO ₂ = 127,489 = 127,170 | |

Berzelius³⁾ fand nach der gleichen Methode 1818 Te = 128,45; 1832 aber Te = 127,96; 128,13. (O = 15,96). W. L. Wills⁴⁾ 1879 Te = 128,06 bezw. 127,74 und 127,89 (O = 15,96). Die Resultate von Brauner⁵⁾, die unter sich etwas auseinander

1) Pogg. Ann. **32**, 15 u. ff.

2) Wien. Mon. **10**, 419.

3) L. Meyer u. K. Seubert, Atomgewichte der Elemente S. 36.

4) Daselbst S. 37.

5) Wien. Mon. **10**, 419 u. ff.

weichen sind: 126,7; 127,6 und 124,8 bezogen auf O = 16 oder 126,38, 127,28 und 124,48; wenn O = 15,96.

Bei einem Versuche, bei dem das Tellur sofort in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst wurde, ergab sich Te = 127,147 bzw. 126,829.

In jüngster Zeit hat Staudenmaier¹⁾ auf dem entgegengesetzten Wege, nämlich durch Reduktion von Tellurdioxyd zu Tellur, im Mittel Te = 127,5 (O = 16) oder Te = 127,18 (O = 15,96) gefunden.

Es ist bemerkenswert, dass diese mit so verschiedenem Material angestellten Versuche doch zu recht naheliegenden Werten führten, so dass die von Brauner geäußerte Vermutung, das »Tellur« sei keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von Elementen, heute wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Andererseits deuten alle diese Bestimmungen darauf hin, dass das Atomgewicht des Tellurs, entgegen der Forderung des periodischen Systems, höher ist, als das des Jods (J = 126,54).

Darstellung von Tellurdioxyd.

Fein gepulvertes Tellur wurde in einer Porzellanschale messerspitzenweise in starker Salpetersäure, spez. Gew. = 1,25, eingetragen und nach Beendigung der Reaktion das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdampft; es hinterblieb ein grauweisses Pulver, das in einem Mörser fein zerrieben, und nochmals im Wasserbade mit starker Salpetersäure eingedampft, ein schneeweisses Pulver ergab, das im Luftbade vollends getrocknet wurde. In dieser Form diene dasselbe zur Darstellung der weiter unten zu besprechenden Metallsalze; es löst sich rasch und ohne Rückstand in Natronlauge und Salzsäure auf. Ein kleiner Teil dieses Pulvers wurde in einer Platinschale geschmolzen; beim Erkalten erstarrte die Säure unter Knistern zu langen Nadeln, die beim Verreiben ein rein weisses Pulver lieferten.

Darstellung der Tellursäure aus Tellur.

Methoden, tellurige Säure in Tellursäure überzuführen, sind mehrfach in der Litteratur zu finden; Berzelius²⁾ erhielt Tellursäure durch Oxydation einer alkalischen Tellurigsäurelösung mit

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. B. 10. Heft 3—4.

2) Pogg. Ann. 28. 398. 32. 23 u. 24.

Chlorgas, ferner durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter. Oppenheim¹⁾ stellte die Tellursäure durch Schmelzen von telluriger Säure mit Kalihydrat und chlorsaurem Kalium dar. Eine sehr gute Vorschrift rührt von Becker²⁾ her; eine Lösung von fein gepulvertem Tellur in Salpetersäure wird mit Bleihyperoxyd oxydiert. In neuester Zeit wurde von Staudenmaier³⁾ das Verhalten der tellurigen Säure zu Chromsäure zu einer praktischen Darstellungsweise der Tellursäure benutzt. Die Oxydation der tellurigen Säure mit Bleihyperoxyd nach Becker legte nahe, zu versuchen, ob nicht durch Anwendung von Wasserhyperoxyd oder Natriumsuperoxyd eine Vereinfachung des Verfahrens möglich wäre, namentlich wenn es sich um Darstellung des Natriumsalzes der Tellursäure handelt, wodurch von der Anwendung des Blei's, der Salpetersäure als Lösungsmittel der tellurigen Säure, der Schwefelsäure zur Zerlegung des Bleinitrats abgesehen werden könnte.

In Folgendem mögen die einzelnen Methoden wiedergegeben werden:

a) nach Becker.

Fein gepulvertes Tellur wurde in einen grossen Ueberschuss 15 % Salpetersäure unter beständigem Umrühren messerspitzenweise bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, wobei mit erneuter Zugabe von Tellur stets gewartet wurde, bis das zugesetzte Tellur gelöst war; jede künstliche Erwärmung ist zu vermeiden, um die Ausscheidung wasserfreier tellurigen Säure zu verhüten; die so erhaltene Lösung zeigte eine schwach grünliche Färbung. Hierauf wurde Bleihyperoxyd im Ueberschuss zugefügt und eine Stunde gekocht; nach dieser Zeit war die Ueberführung in Tellursäure beendet. Nach vollständiger Fällung des Blei's durch verdünnte Schwefelsäure in möglichst geringem Ueberschuss wurde das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Dampft man die Lösung vor dem Zusatz der Schwefelsäure soweit ein, dass die Tellursäure eben noch gelöst bleibt, so kristallisiert die Tellursäure beim Erkalten mit dem Bleinitrat heraus; in geringerer Konzentration scheidet sich nur Bleinitrat aus. Eine ähnliche Beobachtung machte

1) Journ. pr. Chem. **71**. 266.

2) Ann. Chem. **180**. 258.

3) Zeitschr. anorg. Chem. B. **10**. Heft 3—4. 190.

schon Oppenheim¹⁾, der ein Doppelsalz von Bleinitrat und Bleitellurat erhielt. Wird im ersteren Falle das auskristallisierte Salz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat mit dem bleifreien Lungenrückstande eingedunstet, so hinterbleibt ein Rückstand, der dem Gewicht der erwarteten Tellursäure nahezu gleichkommt; ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist beim Fällen sehr zu vermeiden, weil diese die Kristallisation der Tellursäure ganz verhindern kann. Dampft man die Tellursäurelösung auf freiem Feuer ein, so bilden sich vorzugsweise an den Rändern der Schale Krusten einer wasserärmeren Tellursäure, die sich nur sehr langsam wieder durch heisses Wasser in Lösung bringen lässt. Die oben durch Eindampfen der Tellursäurelösung erhaltene Masse war vorwiegend kristallisiert, doch zeigten sich auch Partien von glasartigem Aussehen; dieselbe wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Alkohol angerieben und in einem Kochkolben zuerst mit viel Alkohol, dann mit Aether ausgezogen. Der Rückstand wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst; das Filtrat lieferte im luftverdünnten Raume zuerst einen zusammenhängenden Kristallkuchen; die Mutterlauge gab bei weiterer Kristallisation schöne grosse Kristalle. Eine quantitative Analyse des abgeschiedenen Bleisulfats ergab, dass es keine nennenswerten Mengen von Tellursäure enthielt. Die Lösung der erhaltenen Tellursäure gab, mit Salzsäure angesäuert durch Schwefelwasserstoff nicht sofort eine braune Färbung oder Niederschlag (Blei); mit Helianthin entstand keine Rotfärbung (Schwefelsäure); mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von etwas Alkohol (Blei); ein weiteres Kriterium für Reinheit ist nach Staudenmaier²⁾ der Glanz der Kristallflächen.

b) Aus Dioxyd durch Wasserstoffhyperoxyd in alkalischer Lösung.

Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd haben bisher zur Oxydation der tellurigen Säure anscheinend noch keine Verwendung gefunden; ich unternahm die diesbezüglichen Versuche auf Anregung des Herrn Prof. Seubert.

1) Journ. pr. Chem. **71**, 266.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 190 u. ff.

1) Direkter Oxydationsversuch durch Wasserstoffhyperoxydlösung.

5 gr Tellurdioxyd wurden mit 200 gr reiner etwa 10% Wasserstoffhyperoxydlösung im Wasserbade erhitzt; nach dem Abdampfen zur Trockne verblieb ein pulveriger weisser Rückstand, der an kaltes Wasser fast nichts Lösliches abgab und die Tellursäurereaktion nicht zeigte. Derselbe Rückstand wurde nun mit 50 gr Wasserstoffhyperoxydlösung in eine weite Glasröhre eingeschmolzen und acht Stunden unter zeitweisigem Durchschütteln im Wasserbade erhitzt, doch zeigte sich auch hier die tellurige Säure unverändert; der Rückstand wurde nun durch weitere Zugabe von telluriger Säure wieder auf 5 gr ergänzt, in der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure durch Kochen gelöst und nochmals mit 200 gr Wasserstoffhyperoxydlösung eingedampft; doch auch hier war das Ergebnis ein negatives, ebenso beim darauffolgenden Erhitzen mit Wasserstoffhyperoxydlösung im geschlossenen Rohr. Es hatte also weder einfaches Erhitzen, noch Erhitzen unter Druck, auch nicht nach Zusatz von Schwefelsäure zum Ziele geführt.

2) Oxydationsversuch in alkalischer Lösung.

10 gr tellurige Säure wurden in etwa 50 gr sehr konzentrierter Natronlauge gelöst und mit 100 gr Wasserstoffhyperoxydlösung vermischt; die anfangs klare Lösung schied nach kurzer Zeit ein rein weisses, fein kristallinisches Pulver ab, das von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol gewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet wurde; das Salz gab starke Tellursäurereaktion; die später zu beschreibende Analyse führte auf die Zusammensetzung $= \text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ein gleiches Resultat wurde mit Natriumsuperoxyd erhalten: 20 gr Natriumsuperoxyd wurden in kleinen Mengen in 80 gr kaltem destilliertem Wasser gelöst, die Lösung durch Asbest filtriert und in dem Filtrate unter Umrühren 5 gr telluriger Säure gelöst; die Lösung schied in kurzer Zeit ein fein kristallinisches weisses Salz ab, das durch Waschen mit Alkohol möglichst gereinigt wurde; seine Analyse ergab die Formel $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Es wurden ferner 20 gr telluriger Säure in einer Porzellanschale mit konzentrierter Ammoniaklösung im Ueberschuss und mit einer reichlichen Menge Wasserstoffhyperoxydlösung versetzt, die Mischung im Wasserbade abgedampft und der Rückstand nochmals auf dieselbe Weise behandelt. Das entstandene weisse Pulver

hatte ungefähr die der Formel $(\text{NH}_4)\text{HTe}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung. Dieses Salz wurde nun zur Darstellung von Tellursäure benutzt, indem es mit verdünnter Salpetersäure versetzt und nach dem Abdampfen im Wasserbade der trockene Rückstand behufs Entfernung des Ammoniumnitrats mit Alkohol erschöpft und die zurückbleibende Tellursäure in oben angegebener Weise zur Kristallisation gebracht wurde; die Ausbeute ist eine gute; die so gewonnene Tellursäure erwies sich als rein.

Es wird also tellurige Säure nur in alkalischer, beziehungsweise ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd in Tellursäure übergeführt.

Analyse der tellurigen Säure und der Tellursäure.

Tellurbestimmung in der tellurigen Säure: die tellurige Säure wurde in Salzsäure gelöst, in die auf 70° erwärmte Lösung schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet und nach eintägigem Stehen das abgeschiedene Tellur auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen:

	Gefunden.	Berechnet.
0,841 gr TeO_2 ergaben = 0,672 gr Te entspr.	$79,91\%$ Te;	$80,002\%$ Te.

Die Zusammensetzung ist demnach:

$79,91 : 127,7 = 0,625 = 1\text{Te}$

$20,09 : 15,96 = 1,25 = 2\text{O}$ somit genau die der Formel $= \text{TeO}_2$ entsprechende.

Die Analyse der Tellursäure erforderte ausser der Te-bestimmung noch die Wasserbestimmung, die Schwierigkeiten in der Ausführung bot.

* Nach Berzelius ¹⁾ erscheint die Bestimmung der ersten Moleküle Wasser einfach, er schreibt: »Die Verwandtschaft der Tellursäure zu ihrem chemisch gebundenen Wasser ist so gross, dass bei 100° nichts davon verloren geht, bei 160° verliert sie einen Teil dieses Wassers und wenn das zurückbleibende nichts mehr abgibt, so beträgt der Gewichtsverlust $15,6\%$, entsprechend 2 Atomen Wasser. Das Rückständige ist folglich wasserhaltige Tellursäure ($= \text{H}_2\text{TeO}_4$); wird diese wasserhaltige Säure einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, die den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigt, aber nicht zum anfangenden Glühen reicht, so geht auch das letzte Atom Wasser fort und die Säure wird

1) Pogg. Ann. **32**. 27 u. ff.

schön orangegelb, ohne dass die Kristalle zerfallen.« Erst beim Bestimmen des dritten Molekül Wassers gibt er einen weiten Spielraum für die anzuwendende Temperatur. Staudenmaier¹⁾ zeigte, dass es schwer sei, den richtigen Punkt zu finden, bei dem die ersten zwei Moleküle Wasser vollständig weggehen, ohne dass ein teilweiser Uebergang von H_2TeO_4 zu TeO_3 stattfindet. Nach einigen Versuchen, die bei der Bestimmung der ersten zwei Moleküle Wasser zum Teil zu TeO_3 , bei der Bestimmung des dritten Moleküls zum Teil zu TeO_2 führten, wurde versucht, die Bestimmung im luftverdünnten Raum bei geeigneter Temperatur auszuführen. Gut ausgebildete Kristalle von Tellursäure wurden fein

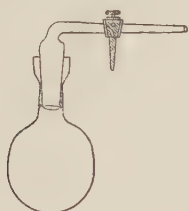


Fig. 1.

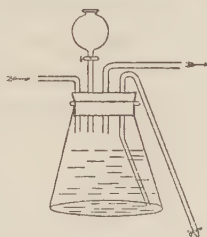


Fig. 2.

gepulvert und durch eine lange Trichterröhre in einen Evakuationskolben (nach Lothar Meyer) von nebenstehender Form gegeben. Der Kolben wurde in ein Thonluftbad eingesenkt und mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt; zwischen Kolben und Pumpe war ein Manometer und eine Chlorcalciumröhre zur Aufnahme des entweichenden Wassers eingeschaltet. Um die ersten zwei Moleküle Wasser zu bestimmen, wurde evakuiert und etwa 10 Stunden bei 145° erhitzt, bis bei dieser Temperatur eine Gewichtskonstanz des Kolbens eintrat. Angewandt 2,1842 gr Tellursäure.

Kolben + Tellursäure vor dem Erhitzen = 139,923 gr

» » nach » » = 139,588 gr

Abgegebenes Wasser = 0,335 gr

oder 15,33 % H_2O (berechnet: 15,612 %);

es war also immer noch etwas Wasser zurückgehalten worden. Es wurde nun unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur erhöht und 6 Stunden auf 160° erhalten; nach dem Erkalten wurde durch Drehen des Hahns Luft eingelassen und wieder

1) Zeitschr. anorg. Ch. **B. 10.** 190 ff.

gewogen. Diesmal wurden 15,56% H_2O abgegeben; es stimmt dies mit der theoretischen Menge von 15,612% sehr befriedigend überein. Um das dritte Molekül Wasser zu entfernen, beziehungsweise die Tellursäure in ihr Anhydrid überzuführen, wurde nun bei gleichen Bedingungen die Temperatur auf 360° oder wenig mehr gebracht und 10 Stunden lang weiter erhitzt; das Resultat ergab einen Gewichtsverlust von 0,5157 gr entsprechend 23,61% H_2O anstatt der berechneten 23,48%; es dürfte letztere Temperatur bei obigen Bedingungen der Punkt sein, wo die letzten Reste Wasser weggehen und das Tellursäureanhydrid beginnt in TeO_2 überzugehen, worauf auch der etwas zu hoch gefundene Gewichtsverlust erkennen lässt. Wie Staudenmaier¹⁾ neuerdings zeigte, gelingt es leicht, die drei Moleküle Wasser auf einmal zu bestimmen, wenn man im schwer schmelzbaren Rohre erhitzt und das entweichende Wasser im gewogenen Chlorcalciumrohre auffängt. Die Tellurbestimmung wurde durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung, wie bei der tellurigen Säure angegeben, ausgeführt. 0,298 gr Tellursäure ergaben = 0,164 gr Te entsprechend 55,03% anstatt der berechneten 55,36%.

Die Zusammensetzung der Tellursäure entsprach somit der Formel: $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder: $\text{H}_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Verhalten der tellurigen Säure und der Tellursäure gegen Schwefelwasserstoff.

Nach Berzelius²⁾ werden tellurige Säure wie Tellursäure aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als TeS_2 bezw. TeS_3 gefällt. Becker³⁾ hat diese Niederschläge analysiert und zwar diesen Formeln entsprechende Zahlenwerte erhalten; er fand aber, dass diesen Sulfiden der Schwefelgehalt durch Schwefelkohlenstoff beinahe vollständig entzogen werden kann und schloss daraus, dass die Sulfide des Tellurs als eigentliche chemische Verbindungen nicht aufzufassen seien. Dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Tellursalzlösung vorübergehend eine Schwefelverbindung des Tellurs entstehe, entnahm er daraus, dass jede Schwefelwasserstoffblase die Ausscheidung eines feinen roten Niederschlags veranlasste, der an der Oberfläche der Flüssigkeit

1) Zeitschr. anorg. Ch. **B. 10.** 190 ff.

2) Pogg. Ann. **32.** 25.

3) Lieb. Ann. **180.** 260.

schwarz wurde. Ausser diesen Angaben ist hier noch eine Stelle aus einer Abhandlung von Berzelius zu erwähnen, wo es heisst: »das tellursaure Blei kann durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, wenn der Vorgang bei Vermeidung von Wärme eilig betrieben wird, da sonst die frei werdende Tellursäure zerlegt werden könnte«. Berzelius stellte auf diese Weise reine Kristalle von Tellursäure dar.

In meinen Versuchen wurde die tellurige Säure frei und als tellurighsaures Natrium angewandt; da die tellurige Säure sehr schwer in Wasser löslich ist, wurde dieselbe mit Hilfe von möglichst wenig Salzsäure in Lösung gebracht und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf sofort ein zuerst rötlicher, dann schwarz werdender Niederschlag von Tellursulfür, bzw. ein Gemenge von Tellur und Schwefel in diesem Verhältnis entstand. Die wässerige Lösung von tellurighsaurem Natrium (freies Alkali ist zu vermeiden) gab mit Schwefelwasserstoff denselben Niederschlag; ebenso verhielt sich eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Natriumtellurik.

Bei der Tellursäure wurde folgendes beobachtet: Die wässerige Lösung der Säure gab auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, ein Zusatz irgend eines neutralen Alkalisalzes z. B. Chlornatrium war ohne Einfluss. Die wässerige Lösung mit Salzsäure angesäuert, gab ebenfalls keinen Niederschlag, sondern nur eine bräunliche Färbung, die nach 2 Stunden unter Absetzen eines unbedeutenden Niederschlags verschwand. Natriumtellurat gab in wässriger Lösung, auch auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag; erst in der Wärme scheiden die angesäuerten Lösungen allmählich einen braunen bis schwarzen Niederschlag ab. Wurden aber die Lösungen der Tellursäure oder des Natriumtellurats neutral oder angesäuert mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Ammoniak übersättigt, so bildeten sich, unter vorübergehenden Abscheidung von Schwefel, gelbe klare Lösungen, die auf Zusatz von Säuren eine braunschwarze Fällung von $(\text{Te} + \text{S}_2)$ gaben.

Das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff ist also folgendes:

1) Tellurige Säure und ihre Verbindungen, auch Tellursulfat, werden durch Schwefelwasserstoff sofort gefällt, der Niederschlag ist in Schwefelammonium löslich.

2) Tellursäure und Tellurate werden weder in sauer noch in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, sondern es

tritt erst beim Uebersättigen mit Alkali bezw. Ammoniak eine Reduktion zu Tellurit ein unter vorübergehender Abscheidung von Schwefel; es bildet sich hiebei ein lösliches Sulfotellurit und dieses liefert dann beim Ansäuern mit Salzsäure Tellurschwefel ($\text{Te} + \text{S}_2$).

Ein Versuch, das Tellur in der Tellursäure quantitativ durch Reduktion der letzteren mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung und Ausfällen mit Salzsäure zu bestimmen, möge hier erwähnt sein. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde vollständig mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, der Berechnung nach sollte man bei Anwendung von 0,687 gr Tellursäure 0,573 gr Schwefeltellur erhalten, in Wirklichkeit erhielt man 0,384 gr eines zarten schwarzen Pulvers, das beim Erhitzen im Probierrohr zu einem gelblich-weissen Kügelchen zusammenfloss, nebenbei bildete sich ein ganz geringer Anflug von gelblicher Farbe, der sich als Schwefel erwies; das Kügelchen erstarrte beim Erkalten zu einem silberglänzenden Korn von reinem Tellur. Der Schwefelkohlenstoff entzog demnach dem Sulfür beinahe sämtlichen Schwefel, wie schon früher beobachtet wurde. Die erhaltenen 0,384 gr Tellur entsprechen aber beinahe der theoretisch verlangten Menge von 0,382 gr; es waren demnach 2 mg Schwefel durch den Schwefelkohlenstoff ungelöst geblieben.

Jodometrische Bestimmung der Tellursäure.

Einleitend wurde die jodometrische Bestimmung der Tellursäure nach Gooch und Howland ¹⁾ ausgeführt. Tellursäure wurde mit Bromkalium und sehr verdünnter Schwefelsäure etwa 15 Minuten erhitzt und das freigewordene Brom in Jodkaliumlösung eingeleitet: 0,4229 gr Tellursäure machten 0,466 gr Jod frei, welche 0,4225 gr Tellursäure oder 99,9% entsprechen; diese Methode gibt also ganz gute Resultate. Um zu sehen, ob auch schon durch Salzsäure eine Reduktion der Tellursäure bewirkt wird, wurden folgende Versuche angestellt.

0,264 gr Tellursäure wurden mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure erhitzt und das gebildete Chlor in Jodkaliumlösung geleitet; es wurden 0,272 gr Jod frei, welche aber nur 0,2457 gr Tellursäure entsprechend 93,06% anzeigen; bei einem erneuten Versuche wurde nun etwa 50% Schwefelsäure angewandt: 0,562 gr Tellursäure machten 0,6187 gr Jod frei, das 0,5609 gr oder 99,76%

1) Bericht chem. Gesell. 1895. 27. IV. 759.

Tellursäure entspricht. Die Schwefelsäure darf daher nicht zu verdünnt angewendet werden.

In einem weiteren Versuch wurden 0,5193 gr Tellursäure mit starker Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) erhitzt, das frei werdende Chlor in Jodkaliumlösung geleitet; die 0,5852 gr frei gewordene Jods entsprechen 0,52 gr Tellursäure; es wurde demnach etwas zu viel Jod frei, was wohl von dem mitübergehenden Salzsäuregas herrührte. Bei einem weiteren Versuche wurde die Salzsäure mit Wasser etwas verdünnt; bei Anwendung von 0,92 gr Tellursäure wurden nun 1,0135 gr Jod frei, entsprechend 0,919 gr oder 99,89 % Tellursäure.

Es reduziert also bei genügender Konzentration auch Salzsäure die Tellursäure quantitativ zu telluriger Säure.

Elektrolyse der Tellurverbindungen.

Versuche, Tellur aus seinen Verbindungen elektrolytisch abzuscheiden, wurden zuerst von Schucht ¹⁾ angestellt; er gibt an, dass das Tellur aus saurer und alkalischer Lösung (leichter als das Selen) abgeschieden wird.

Zur Ausführung der elektrolytischen Versuche wurde eine Gülcher'sche Thermosäule mit Manometer zum Regulieren des Gasdrucks benutzt; zwischen dem + Pol und der Säule war ein Galvanometer mit Gradteilung eingeschaltet. Der Widerstand im Elektrolyten zwischen den 2 Polen wurde immer so gehalten, dass die Nadel auf 40°—45° zeigte; als negative Elektrode diente ein Platinmantel, als positive ein Platindraht, der an einem Ende in Tellerform spiralig aufgewickelt war; die Dauer jedes Versuches war zehn Stunden; es ergab sich hiebei folgendes: Aus stark salpetersauren Lösung wurde kein Tellur abgeschieden, dagegen erfolgte die Abscheidung aus schwach salpetersaurer, essigsaurer, neutraler, alkalischer und ammoniakalischer Lösung leicht und vollständig. Das Tellur konnte vom Platinmantel, auf den es locker niedergeschlagen war, leicht abgespült werden; die Abscheidung erfolgt nur an der Kathode, dagegen war von einem citrongelben Beschlag der Anode, wie Schucht angibt, nichts zu bemerken. Bei der Elektrolyse der tellurigen Säure, Tellursäure, tellurigen sauren und tellursauren Alkalien, alkalischen Erden wurde Tellur immer in reinem Zustande erhalten. Bei der An-

1) Fitt. 1883. 222.

wendung von Kupfersalzen lassen sich Tellur und Kupfer zusammen bestimmen; das Kupfer scheidet sich zuerst mit rötlichem Glanze ab, der aber alsbald matter wird und nach Verlauf von einer Stunde ist der Platinkonus schon sammtschwarz. Das bei den Analysen der Salze erhaltene Tellur wurde auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Wägegläschen gewogen. Die Resultate für die einzelnen Salze finden sich weiter unten angegeben.

Die tellurige Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung der Elektrolyse unterworfen: 0,854 gr TeO_2 ergaben 0,6825 gr Te entsprechend 0,853 gr TeO_2 oder 99,88 %.

Die Tellursäure wurde in neutraler und alkalischer Lösung angewandt:

0,636 gr Tellursäure ergaben 0,353 gr Te entsprechend 0,634 gr oder 99,68 % Tellursäure.

0,498 gr Tellursäure, in alkalischer Lösung = 0,2758 gr Te entsprechend 0,496 gr oder 99,50 % Tellursäure.

Acidimetrische Bestimmung der tellurigen Säure und der Tellursäure.

Bei dieser, wie bei der Untersuchung der Salze der Tellursäuren wurden sämtliche Glasgerätschaften aus Jenenser Normalglas (Schott und Genossen) beschafft, um bei der Titration den störenden Einfluss des in Säure löslichen Alkalis gewöhnlicher Glassorten zu vermeiden; das zur Anwendung gekommene destillierte Wasser wurde durch zweimalige Destillation über Kalkhydrat von Kohlensäure befreit, welcher Umstand bei der Bestimmung von tellurigsäuren und tellursäuren Salzen von Wichtigkeit ist, da diese in wässriger Lösung durch freie Kohlensäure leicht zersetzt werden.

Bereitung der titrierten Lösungen:

Die Salzsäure wurde durch Verdünnen reiner konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) mit der hinreichenden Menge Wasser dargestellt und die Lösung in einem grossen Glaskolben aufbewahrt; derselbe war mit Heberöhrchen und einem Quetschhahn versehen, so dass die Säure direkt in die Bürette geblasen werden konnte. Die mit einem Kautschukgebläse in den Kolben gepresste

Luft musste eine Waschflasche mit Wasser passieren, die Säure wurde mit reinem Borax und Helianthin auf $\frac{1}{10}$ normal eingestellt.

Die Natronlauge wurde aus reiner kristallisierter Soda und gebranntem Marmor im Silberkessel in üblicher Weise bereitet und zwar wurde solange gekocht, bis eine abfiltrierte Probe mit Chlorbarium keine Trübung mehr gab. Nach dem Absitzen wurde in einem grossen Kolben abgehebert, und dieser mit Heberöhre und Hahn versehen. Die zutretende Luft musste zur Befreiung der Kohlensäure einen Thurm mit Aetzkalkstückchen und ein U-rohr mit Natronkalk passieren. Zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge wurde auf reinen Weinstein und Phenolphthalein eingestellt.

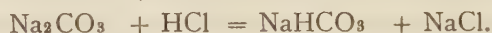
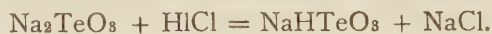
Kalkwasser wurde durch Ablöschen von gebranntem Marmor und Behandeln des Kalkhydrats mit reinem destillierten Wasser dargestellt, wobei die ersten alkalihaltigen Auszüge verworfen wurden. Die klare Lösung wurde in einen grossen Kolben abgehebert und durch einen Heber mit Quetschhahn mit einer Mohr'schen in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Bürette in Verbindung gesetzt; das Kalkwasser wurde, wie oben beschrieben, gegen die Kohlensäure der Luft geschützt. Die Einstellung geschah gegen $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure.

Von Indikatoren kamen nur Phenolphthalein, Helianthin und Rosolsäure in Betracht, da Lackmus, Lackmoid, und Kochenille einen ganz undeutlichen Farbumschlag zeigten.

Die tellurige Säure wurde in einem Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge gelöst unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Phenolphthaleinlösung und der Ueberschuss der $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge durch $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert, dabei wurden folgende Werte erhalten:

0,1 gr TeO_2 gelöst in 15 ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge verbrauchten 8,78 $\frac{1}{10}$ N.Salzsäure, somit kommen auf $\text{TeO}_2 = 6,22$ ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge.
 0,2 gr TeO_2 gelöst in 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge verbrauchten 17,50 $\frac{1}{10}$ N.Salzsäure, somit kommen auf $\text{TeO}_2 = 12,50$ ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge.
 0,3 gr TeO_2 gelöst in 45 ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge verbrauchten 26,30 $\frac{1}{10}$ N.Salzsäure, somit kommen auf $\text{TeO}_2 = 18,70$ ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge.
 0,4 gr TeO_2 gelöst in 60 ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge verbrauchten 35,05 $\frac{1}{10}$ N.Salzsäure, somit kommen auf $\text{TeO}_2 = 24,95$ ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge.
 0,5 gr TeO_2 gelöst in 75 ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge verbrauchten 43,80 $\frac{1}{10}$ N.Salzsäure, somit kommen auf $\text{TeO}_2 = 31,20$ ccm $\frac{1}{10}$ N.Natronlauge.
 nun sollte aber 0,1 gr TeO_2 zur Bildung von normalem Tellurit,

Na_2TeO_3 , theoretisch 12,51 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natron zur Sättigung verbrauchen, da die Äquivalentzahl für $\text{TeO}_2 = 79,81$ ist und somit 1 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge = 0,007981 gr TeO_2 entsprechen; es ist daher aus obigen Zahlen ersichtlich, dass mit Phenolphthalein gerade die Hälfte dieser Menge verbraucht wird; dass also die Endreaktion eintritt, sobald die Bildung von primärem Salz erfolgt ist, ebenso wie bei der Kohlensäure:



Tellurige Säure ist gegen Phenolphthalein einbasisch wie die Kohlensäure.

Wurde ein analoger Versuch unter Anwendung von Helianthin oder Rosolsäure ausgeführt, so ergaben sich folgende Zahlen:

0,1 gr TeO_2 gelöst in 15 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge verbrauchten zur Sättigung = 15,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure.

0,2 gr TeO_2 gelöst in 30 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge verbrauchten zur Sättigung = 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure.

Diese beiden Indikatoren sind also ganz unempfindlich gegen tellurige Säure. Von diesem Verhalten wurde Gebrauch gemacht, um den Metallgehalt der tellurigen Salze zu bestimmen und zwar in der Weise, dass das Salz entweder direkt mit $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure und Helianthin titriert wurde oder dass man das Salz in einem Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure löste und mit $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge zurücktitrierte.

Bei der Titration der Tellursäure zeigte sich zunächst, dass jede stärkere Erwärmung zu vermeiden ist, da sonst der Farbumschlag in der Nähe des Endzustandes undeutlich wird. Zur Ausführung der orientierenden Versuche wurde eine $\frac{1}{10}$ Normaltellursäure hergestellt, indem 5,7365 gr Tellursäure in Wasser gelöst und die Lösung mit Wasser auf 500 ccm gebracht wurde; als Indikator diente in erster Linie wieder Phenolphthalein:

5,0 ccm	$\frac{1}{10}$ N. Tellursäure	verbrauchten =	2,49 ccm	$\frac{1}{10}$		
10,0	»	»	»	»	=	4,98 »
20,0	»	»	»	»	=	9,96 »
30,0	2	»	»	»	=	14,95 »
40,0	»	»	»	»	=	19,95 »
50,0	»	»	»	»	=	24,94 »

N. Natronlauge,

auch hier wurde dasselbe Verhältnis wie bei der tellurigen Säure gefunden; Phenolphthalein zeigt ebenfalls nur die Hälfte der Tel-

lursäure an; der Farbumschlag tritt also ein, sobald saures Salz gebildet ist:



Die Tellursäure verhält sich daher gegen Phenolphthalein wie die tellurige Säure und die Kohlensäure.

Dagegen kann die Tellursäure vollständig mit $\frac{1}{10}$ N. Kalkwasser und Phenolphthalein bestimmt werden, wie nachstehender Versuch ergibt:

10,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Tellursäure verbrauchten = 9,98 ccm $\frac{1}{10}$ N. Kalkwasser

20,0 » » » » » = 19,96 » » » » »

30,0 » » » » » = 29,94 » » » » »

Doch muss man zur Erkennung des Farbenwechsels das Absitzen des ausfallenden tellursauren Calciums abwarten.

Gegen Helianthin und Rosolsäure verhielt sich die Tellursäure genau wie die tellurige Säure, nämlich indifferent wie folgender Versuch zeigt:

5,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Tellursäure mit 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge vermischt, verbrauchten = 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure

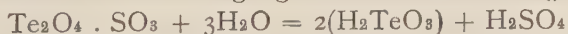
10,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Tellursäure mit 20,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge vermischt, verbrauchten = 20,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure

20,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Tellursäure mit 40,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge vermischt, verbrauchten = 40,0 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzsäure

bis zum Farbumschlag; hieraus folgt, dass auch in den tellursauren Salzen die Basen mit Salzsäure und Helianthin bestimmt werden können.

Darstellung und Analyse des Tellursulfats.

Tellurige Säure wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 2 Moleküle etwas mehr als ein Molekül Schwefelsäure zugegeben und im Sandbade bei der Schmelztemperatur des Blei's bis zur Gewichtskonstanz erhitzt; es verblieb ein kristallinisches Pulver von weisser Farbe. Die Untersuchung des Salzes geschah in der Weise, dass der SO_3 -gehalt durch $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge, die Tellurgehalt durch Elektrolyse in alkalischer Lösung bestimmt wurde. Zur Kontrolle des Titrationsbefundes wurde der SO_3 -gehalt gewichtsanalytisch als BaSO_4 ermittelt und daraus der %-Gehalt berechnet. Der Vorgang der Titration ist folgender:



es entspricht demnach 1 Mol. NaOH = $\frac{\text{SO}_3}{2}$ Mol.

Das Sulfat wurde in $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zurücktitriert.

0,127 gr Tellursulf.	erford.	6,34 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natronl.	entspr.	0,0253 gr SO_3	od.	19,93 $\frac{0}{0}$ SO_3
0,218 »	»	»	»	0,0435 »	»	19,94 $\frac{0}{0}$ »
0,368 »	»	»	»	0,0734 »	»	19,94 $\frac{0}{0}$ »
0,471 »	»	»	»	0,0939 »	»	19,94 $\frac{0}{0}$ »
0,644 »	»	»	»	0,1285 »	»	19,95 $\frac{0}{0}$ »
						Mittel: 19,94 $\frac{0}{0}$ »

1,234 gr Salz lieferte durch Elektrolyse 0,788 gr Te entsprechend 0,985 gr TeO_2 oder 79,81 % TeO_2 ; aus dem Filtrate wurden durch Ansäuern mit Salzsäure 0,7129 gr BaSO_4 mittelst Chlorbaryumlösung erhalten entsprechend 0,2446 gr SO_3 oder 19,82 % SO_3 .

Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten nahezu überein, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

	berechnet;	gefunden:
$2\text{TeO}_2 =$	319,24 oder 79,99 %	79,81 %
$\text{SO}_3 =$	79,86 oder 20,01 %	19,94 %
	399,10 oder 100,00 %	99,75 %.

Dem auf diese Weise dargestellten Salze kommt demnach die Formel $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3$ zu.

Prüfung der Empfindlichkeit des Helianthin gegen verschiedene Metalloxyde.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Metallgehalt der in der Folge dargestellten Tellurite und Tellurate auch durch Helianthin und Salzsäure hinreichend genau bestimmt werden könnte, wurden die Oxyde oder Karbonate der betreffenden Metalle erst gewichtsanalytisch auf ihren Gehalt untersucht, sodann eine abgewogene Menge derselben in überschüssiger $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge unter Zusatz von Helianthin zurücktitriert. Für die Alkalien und alkalischen Erden durfte die Anwendbarkeit der Methode vorausgesetzt werden, dagegen war sie für eine Anzahl anderer Metalle, wie Cu, Mg, Zn, Cd, Pb, Co und Ni, experimentell zu prüfen:

Kupfer: In Anwendung kam ein basisch kohlen-saures Kupfer, von dem 0,598 gr beim Glühen 0,43 gr CuO hinterliessen, was 0,343 gr Cu oder 57,4 % Cu entspricht.

Der Farbenumschlag bei der Titration wird leicht erkannt, wenn man einige Male übersättigt und wieder zurücktitriert:

0,134 gr verbrauchten 24,34 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0769 gr Cu oder 57,36 % Cu.

0,261 gr verbrauchten 47,36 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,1406 gr
Cu oder 57,34 % Cu.

0,517 gr verbrauchten 93,89 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,2966 gr
Cu oder 57,38 % Cu.

Magnesium: Die angewandte Magnesia wurde vor dem Versuche ausgeglüht. Eine Analyse ergab 60,33 % Mg.

0,0427 gr MgO verbrauchten 20,99 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
0,0255 gr Mg oder 59,71 % Mg.

0,0847 gr MgO verbrauchten 41,62 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
0,0506 gr Mg oder 59,80 % Mg.

Der Farbumschlag ist hier sehr deutlich und scharf.

Zink: Reines basisches Zinkkarbonat ergab beim Glühen einen Gehalt von 57,84 % Zn, aus ZnO berechnet, wie folgt:

0,793 gr bas. Karbonat gaben beim Glühen 0,5709 gr ZnO entsprechend 57,82 % Zn.

0,680 gr bas. Karbonat gaben beim Glühen 0,4902 gr ZnO entsprechend 57,89 % Zn.

Dasselbe Salz ergab durch Titration einen durchschnittlichen Gehalt von 57,82 % Zn.

0,1186 gr bas. Karbonat verbrauchten 21,07 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0686 gr Zn oder 57,84 % Zn.

0,1480 gr bas. Karbonat verbrauchten 26,26 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0855 gr Zn oder 57,80 % Zn.

Der Farbumschlag ist leicht erkennbar.

Kadmium: Kohlensaures Kadmium, welches auf seinen Cd-gehalt durch Ueberführen in Oxyd mittelst Erhitzens geprüft wurde, ergab 64,21 % Cd.

3,5933 gr kohlensaur. Kadmium ergab 2,6366 gr CdO entspr.
2,3072 gr Cd oder 64,21 % Cd.

Das Salz titriert, ergab den mittleren Gehalt von 64,1 % Cd.

0,147 gr Salz verbrauchten 16,83 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
0,094 gr Cd oder 64,0 % Cd.

0,266 gr Salz verbrauchten 30,52 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
0,1706 gr Cd oder 64,14 % Cd.

0,615 gr Salz verbrauchten 64,16 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
0,3946 gr Cd oder 64,16 % Cd.

Blei: Bleikarbonat, welches gewichtsanalytisch als Oxyd und Sulfat bestimmt wurde, ergab im Mittel 77,57 % Pb.

2,2036 gr Karbonat lieferten 1,8361 gr PbO entspr. 1,7043 gr Pb
oder 77,34 % Pb.

0,8210 gr Karbonat lieferten 0,9352 gr PbSO_4 entspr. 0,6387 gr Pb oder 77,80 % Pb.

Die Titration ergab einen Durchschnittsgehalt von 77,74 % Pb.
0,2447 gr Karbonat verbrauchten 18,40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure
entspr. 0,1899 gr Pb oder 77,60 % Pb.

0,4622 gr Karbonat verbrauchten 34,82 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure
entspr. 0,3593 gr Pb oder 77,74 % Pb.

0,8430 gr Karbonat verbrauchten 63,62 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure
entspr. 0,6566 gr Pb oder 77,89 % Pb.

Der Farbenumschlag ist deutlich.

Kobalt und Nickel wurden als Tellurite und als Tellurate bestimmt nach vorausgegangener gewichtsanalytischen Bestimmung der Metalle. Der Farbenumschlag ist trotz der spezifischen Färbung der Salze bei einiger Uebung leicht zu erkennen, die Uebereinstimmung der Resultate befriedigend.

Darstellung der Tellurite und Tellurate.

Die tellurige Säure und Tellursäure wurden in fein gepulvertem Zustande angewandt. Mit Ausnahme der Alkalisalze wurden die übrigen womöglich in der Weise dargestellt, dass die wässrige Lösung eines normalen Salzes des betreffenden Metalls mit der äquivalenten Menge tellurigsäuren bzw. tellursäuren Natriums, ebenfalls in wässriger Lösung zusammengebracht wurde. Um die Bildung von Doppelsalzen des neugebildeten Salzes mit tellurigsäurem Natrium zu verhüten, wurde die Lösung des Tellurits bzw. Tellurats in die Metallsalzlösung unter Umrühren eingegossen. Da das tellurigsäure und tellursäure Natrium bei längerem Liegen an der Luft durch den Kohlensäuregehalt derselben allmählich eine Zersetzung erleiden, so wurden dieselben stets in der Weise zum Gebrauche frisch bereitet, dass zur Bildung von tellurigsäurem Natrium eine Natronlauge hergestellt wurde, von der 10 ccm = 0,3606 gr NaOH enthielten und mit 0,7204 gr TeO_2 gerade 1 gr neutrales tellurigsäures Natrium Na_2TeO_3 bildeten. Analog geschah die Herstellung von Natriumtellurat; da das Natriumtellurat einmal abgeschieden, sich nur schwer wieder in Wasser löst, während es aus verdünnter Lösung sich nicht abscheidet, wurde eine Natronlauge hergestellt, von der 10 ccm = 0,3364 gr NaOH enthielten und mit 0,966 gr Tellursäure = $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gerade 1,0 gr tellursäures Natrium = Na_2TeO_4 bildeten; die zur Fällung erforderliche Menge Tellurat wurde dann in $\frac{1}{10}$

normaler Lösung dargestellt und diese sofort in die Metalllösung unter Umrühren eingegossen. Die angewandten Lösungen waren gewöhnlich $\frac{1}{10}$ normal, d. h. sie enthielten im Liter $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht des betreffenden Salzes in Grammen gelöst; nur bei den Magnesiumsalzen empfahl sich eine starke Konzentration der Lösungen, da erstere in Wasser ziemlich löslich sind. Die Fällung der Salze geschah durchgehends bei 100° , die Niederschläge wurden auf einem Saugfilter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen und je nachdem es die Natur des Salzes erforderte bei gewöhnlicher Temperatur oder im Luftbade bei 100° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Das Auswaschen der Niederschläge wurde solange fortgeführt, bis das Ablaufende keine Salzsäure-, Salpetersäure- bzw. Schwefelsäurereaktion mehr gab. Beim Magnesiumsalz wurde mit kaltem Wasser und zuletzt mit Alkohol nachgewaschen. Bei einigen an der Luft veränderlichen Salzen geschah das Trocknen schliesslich bei 100° im Wasserstoffstrome.

Methode der Analyse der Tellurite und Tellurate.

Die tellurige Säure und Tellursäure wurden in ihren Salzen durch Reduktion der stark salzsauren Lösungen mit schwefliger Säure bestimmt. Bei den Alkali- und Erdalkalisalzen wurde der Tellurgehalt nebenbei auch elektrolytisch festgestellt. Der Metallgehalt wurde meist durch Versetzen der Salze mit einem Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge unter Zusatz von Helianthin bestimmt. Bei den Telluraten ist hierbei jede stärkere Erwärmung zu vermeiden. In wenigen Fällen, wo die Natur des Metalls eine titrimetrische Bestimmung nicht zuliess, wurde der Gehalt desselben nur auf gewichtsanalytischem Wege festgestellt. Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde in dem schon bei der Untersuchung der Tellursäure beschriebenen Evakuationsapparate ausgeführt, nachdem ein solcher zuvor durch Erhitzen des Salzes im Probierröhrchen an dem entstehenden Anflug von Feuchtigkeit erkannt war. Bei den tellurigsäuren Salzen wurde die Temperatur auf 300° — 340° gehalten, bei den Telluraten schwankte dieselbe zwischen 200° und 250° . In der Litteratur finden sich keine genaueren Angaben über die Zusammensetzung von Telluriten und Telluraten der Schwermetalle.

Die Zusammensetzung der Tellurite und Tellurate.

Die Anordnung der Salze ist nach Familien und Gruppen des natürlichen Systems gewählt.

Familie I. Gruppe A: Na.

Natrium.

a) Tellurigsaures Natrium: Das aus einer Lösung von telluriger Säure in konzentrierter Natronlauge durch Auskristallisieren erhaltene Salz wurde durch Waschen mit Alkohol gereinigt und in einer Platinschale so lange erhitzt, bis dasselbe ruhig floss. Man erhält so nach dem Erkalten einen Salzkuchen von grossen regelmässigen glänzenden Kristallen, der sich beim Erwärmen klar und vollständig in Wasser auflöst.

Die Bestimmung des Natriums geschah massanalytisch mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Helianthin und ausserdem gewichtsanalytisch als Natriumsulfat.

Das Salz wurde in einem Ueberschusse von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zurücktitriert; wird die wenig angesäuerte Lösung schwach erwärmt, so setzt sich die tellurige Säure in grösseren Flocken rasch zu Boden, wodurch der Farbumschlag leichter zu erkennen ist.

0,126 gr Salz verbrauchten	11,30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,026 gr Na od.	20,68 $\frac{0}{0}$ Na
0,291 » » »	26,13 » » » »	0,060 » » »	20,64 $\frac{0}{0}$ Na
0,472 » » »	42,30 » » » »	0,097 » » »	20,62 $\frac{0}{0}$ Na
0,510 » » »	45,73 » » » »	0,105 » » »	20,62 $\frac{0}{0}$ Na
Mittel: 20,64 $\frac{0}{0}$ Na			

Aus 0,943 gr Substanz wurden durch Reduktion mit schwefeliger Säure 0,5425 gr Te erhalten entsprechend 0,746 gr (TeO_3) oder 79,10 $\frac{0}{0}$ TeO_3 , das Filtrat gab beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen 0,5963 gr Na_2SO_4 entsprechend 0,1934 gr oder 20,51 $\frac{0}{0}$ Na.

Bei der Elektrolyse der neutralen Lösung ergaben 0,864 gr Substanz 0,4957 gr Te entsprechend 0,6816 gr oder 78,89 $\frac{0}{0}$ TeO_3 .

Das Atomverhältnis ist demnach Na : TeO_3 wie 2 : 1, es liegt also das normale wasserfreie Salz vor mit der Formel = Na_2TeO_3 .

	berechnet:	gefunden:
2Na	= 46,00 = 20,76 $\frac{0}{0}$	20,51 20,64
TeO_3	= 175,58 = 79,24 $\frac{0}{0}$	78,89 79,10
	221,58 = 100,00 $\frac{0}{0}$	

Das entsprechende Sulfit und Karbonat ist bekanntlich gleichfalls neutral.

b) Tellursaures Natrium: Eine mässig starke wässrige Lösung von Tellursäure wurde mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge vermischt und das abgeschiedene Salz solange mit Alkohol gewaschen, bis das Ablaufende mit Phenolphthalein keine Rötung mehr zeigte. Es wird auf diese Weise ein weisses kristallinisches Salzpulver erhalten, das sich in Wasser nur langsam wieder löst.

Die massanalytische Bestimmung des Natriums ist sehr scharf, da die dabei freiwerdende Tellursäure gelöst bleibt und so den Farbumschlag des Indikators nicht verdeckt.

0,132 gr Subst. verbrauchten	9,52 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,0219 gr Na od.	16,61% Na
0,245 » » »	17,96 » » »	0,0407 » » »	16,63% Na
0,410 » » »	29,65 » » »	0,0682 » » »	16,63% Na
0,930 » » »	67,30 » » »	0,1548 » » »	16,65% Na
Mittel: 16,63% Na			

1,121 gr Substanz lieferten bei der Reduktion mit schwefliger Säure 0,523 gr Te entspr. 0,7845 gr TeO_4 oder 69,98% und das Filtrat nach dem schon beim Natriumtellurit angegebenen Verfahren 0,5734 gr Na_2SO_4 entspr. 0,186 gr Na oder 16,59% Na. Aus 0,929 gr Substanz wurden in neutraler Lösung durch Elektrolyse 0,4326 gr Te abgeschieden entsprechend 0,6489 gr TeO_4 oder 69,85% TeO_4 ; in schwach schwefelsaurer Lösung dagegen aus 0,4833 gr Substanz 0,223 gr Te entspr. 0,334 gr TeO_4 oder 69,74% TeO_4 .

1,1321 gr Substanz verloren bei 10stündigem Erhitzen im evakuierten Kolben auf nahezu 400° 0,1481 gr Wasser entsprechend 13,08%.

Das Atomverhältnis ist somit Na : TeO_4 wie 2 : 1.

berechnet:		gefunden:	
2Na	= 46,00 = 16,82%	16,63	16,59%
TeO_4	= 191,54 = 70,04%	69,98	69,85%
$2\text{H}_2\text{O}$	= 35,92 = 13,14%	13,08	
	273,46 = 100,00%		

Das aus Wasserstoffhyperoxyd, Natronlauge und telluriger Säure hergestellte Salz wurde in gleicher Weise wie das vorausgehende untersucht: Auf massanalytischem Wege wurden im Mittel 16,59% Na gefunden; durch Elektrolyse in schwach ammoniakalischer Lösung 69,8% TeO_4 berechnet und beim Entwässern 13,06% Wasser abgegeben. Die analog ausgeführte Analyse des aus Natriumsuperoxyd und telluriger Säure erhaltenen Salzes ergab 16,64% Na, 69,87% TeO_4 und 13,00% H_2O .

Das Natriumtellurat hatte also in allen Fällen die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ist wie das sekundäre Sulfit und Karbonat des Natriums normal, nicht basisch. Die Differenz zwischen Analyse und Berechnung ist jedoch noch so erheblich, dass von der Atomgewichtsbestimmung Abstand genommen wurde, da das Salz gegenüber anderen hierzu verwendeten Verbindungen einen Vorzug nicht darbietet.

Gruppe B: Cu.

a) Kupfertellurit: Eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung von 7,46 gr krist. Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,8$) auf 300 ccm Wasser und eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung von 6,65 gr Natriumtellurit ($\text{Na}_2\text{TeO}_3 = 221,58$) auf 300 ccm Wasser wurden siedend heiss zusammen gemischt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Saugfilter mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und stellte dann beim Verreiben ein grünes Pulver dar, welches sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen klar und vollständig auflöste.

0,161 gr Subst.	erforderten	15,83 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,050 gr Cu	od.	31,20 $\frac{0}{0}$ Cu
0,342 »	»	»	33,86 »	»	»	0,107 » » 31,34 $\frac{0}{0}$ Cu
0,417 »	»	»	41,46 »	»	»	0,131 » » 31,41 $\frac{0}{0}$ Cu
						Mittel: 31,32 $\frac{0}{0}$ Cu

Da das tellurigsaurer Kupfer durch Natronlauge nicht zerlegbar ist, so wurde dasselbe in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und der Elektrolyse unterworfen; dabei wurden das Kupfer und Tellur zusammen, wie weiter oben schon beschrieben, abgeschieden. Nachdem in der Lösung kein Kupfer und Tellur mehr nachweisbar war, wurde der Platinkonus herausgenommen, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet und gewogen; hierauf wurde der Konus in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, wodurch das Kupfer vollständig, das Tellur zum Teil mit Purpurfarbe sich auflösten. Beim Verdünnen mit Wasser wurde der Platinkonus vollständig blank und nach einiger Zeit wurde das Tellur auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Wägegläschen gewogen. Das Filtrat wurde heiss mit Natronlauge gesättigt und das Kupfer als CuO gewogen.

Angewandt wurden 0,988 gr Substanz, aus denen zusammen 0,769 gr (Cu und Te) abgeschieden wurden, woraus 0,458 gr Te entspr. 63,75 $\frac{0}{0}$ TeO_3 und 0,389 gr CuO entspr. 0,311 gr Cu oder 31,46 $\frac{0}{0}$ Cu erhalten wurden. 1,621 gr Substanz gaben bei zehn-

stündigem Erhitzen auf 360° im Vakuum 0,036 gr entspr. 2,23 % Wasser ab.

	berechnet:	gefunden:
11Cu	= 694,98 31,57 %	31,46 und 31,32 %
8TeO ₃	= 1404,64 63,81 %	63,75 %
3H ₂ O	= 53,88 2,45 %	2,23 %
3O	= 47,88 2,17 %	
	2201,38 100,00 %	

woraus als einfachste Formel $8\text{CuTeO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ sich ergibt. Es liegt also hier ein basisches Salz vor, ein gleiches Verhalten wie beim Kupfersalz der schwefligen Säure und Kohlensäure, deren Zusammensetzung die folgende ist:

$4\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ferner

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

b) Kupfertellurat: Aus 7,12 gr Natriumtellurat und 7,46 gr Kupfersulfat wurden auf je 300 ccm in Wasser gelöst und in der Siedhitze vermischt. Der entstandene Niederschlag war anfangs hellgrün, wurde aber bald dunkler und setzte sich rasch ab. Ausgewaschen und getrocknet gab derselbe beim Verreiben ein feines, seladongrünes Pulver, das sich klar und vollkommen in verdünnter Salzsäure und konzentrierter Kupfersulfatlösung auflöste; die salzsaure Lösung scheidet beim Uebersättigen mit Natronlauge basisches Tellurat ab, ähnlich wie beim Tellurit,

0,1392 gr Subst. verbrauchen 13,10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0414 gr Cu oder 29,74 % Cu.

0,1648 gr Subst. verbrauchten 15,51 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,049 gr Cu oder 29,73 % Cu.

Kupfer- und Tellurgehalt wurden zusammen, wie in obiger Weise, bestimmt. 0,475 gr Substanz lieferten durch Elektrolyse 0,345 gr Cu + Te; hieraus wurden 0,176 gr CuO entspr. 0,141 gr Cu oder 29,68 % Cu erhalten und 0,204 gr verblieben für Te entspr. 64,40 % TeO₄.

Die Wasserbestimmung bei 250° ergab aus 0,295 gr Substanz 0,0106 gr Wasser entsprechend 3,59 %.

	berechnet:	gefunden:
7Cu	= 442,26 29,76 %	29,73 und 29,68 %
5TeO ₄	= 957,70 64,45 %	64,40 %
3H ₂ O	= 53,88 3,62 %	3,59 %
2O	= 31,92 2,17 %	2,29 %
	1485,76 100,00 %	

Die gefundenen Werte stimmen auf die berechnete Zusammensetzung: $5\text{CuTeO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; es fällt somit basisches Salz.

Familie II. Gruppe A: Mg, Ca, Sr, Ba.

Calcium.

a) Calciumtellurit: 6,55 gr Chlorcalcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ = 218,41) und 6,65 gr Natriumtellurit wurde auf je 300 ccm in Wasser gelöst und bei 100° zusammengemischt; es entstand ein weisser, durchscheinender, schwer sich absetzender Niederschlag, der getrocknet eine bröcklige Masse darstellte, die verrieben ein weisses Pulver lieferte, welches im Probierrohr beim Erhitzen Wasser abgab.

Mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Helianthin titriert ergaben sich folgende Werte:

0,142 gr Subst. erforderten 12,02 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,024 gr Ca oder 16,9 $\frac{\circ}{\circ}$ Ca.

0,493 gr Subst. erforderten 41,99 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0838 gr Ca oder 17,0 $\frac{\circ}{\circ}$ Ca.

0,626 gr Subst. erforderten 53,11 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,106 gr Ca oder 17,0 $\frac{\circ}{\circ}$ Ca.

Der Tellurgehalt und der Calciumgehalt wurden in einer Bestimmung ausgeführt durch Füllen des Tellurs aus der salzsauren Lösung mit schwefliger Säure; im Filtrate wurde dann nach Verjagung der schwefligen Säure das Calcium als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

0,964 gr Substanz ergaben 0,526 gr Te entspr. 0,7232 gr TeO_3 oder 75,02 $\frac{\circ}{\circ}$ TeO_3 , ferner 0,227 CaO entspr. 0,1619 gr Ca oder 18,6 $\frac{\circ}{\circ}$ Ca. Die Wasserbestimmung geschah bei 360° und ergab aus 0,964 gr Substanz 0,0714 gr Wasser entsprechend 7,41 $\frac{\circ}{\circ}$.

berechnet:		gefunden:
Ca =	39,91 17,10 $\frac{\circ}{\circ}$	17,0 und 16,80 $\frac{\circ}{\circ}$
TeO_3 =	175,58 75,21 $\frac{\circ}{\circ}$	75,00 $\frac{\circ}{\circ}$
H_2O =	17,96 7,69 $\frac{\circ}{\circ}$	7,41 $\frac{\circ}{\circ}$
	233,45 100,00 $\frac{\circ}{\circ}$	

es lag demnach ein neutrales Salz vor mit der Formel $\text{CaTeO}_3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Das Sulfit und Karbonat des Calciums ist abgesehen vom Kristallwasser analog zusammengesetzt.

b) Calciumtellurat: Wurde durch Wechselwirkung äquimolekularer Mengen Calciumchlorid und Natriumtellurat in $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen hergestellt; es entstand zunächst ein kleister-

artiges Gemenge, aus dem sich langsam ein weisser, durchscheinender Niederschlag absetzte, der getrocknet bröcklige Stücke gab, die zu einem rein weissen wasserhaltigen Pulver zerrieben wurden. Die Bestimmung des Calciums geschah titrimetrisch und gewichtsanalytisch durch Ueberführen in Calciumoxalat bezw. Oxyd, wie bei Calciumtellurit schon angegeben wurde.

0,125 gr Subst. verbrauchten	9,95 $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,01987 gr Ca od.	15,90 % Ca
0,324 » » »	25,76 » » »	0,0514 » » »	15,87 % Ca
0,524 » » »	41,72 » » »	0,0833 » » »	15,89 % Ca
Mittel : 15,88 % Ca			

0,946 gr Salz ergaben 0,4843 gr Te entspr. 76,45 % TeO_4 ; aus dem Filtrate wurden 0,2078 gr CaO erhalten entspr. 0,1485 gr Ca oder 15,70 % Ca.

Durch Erhitzen im Vakuum bei 250° erhielt man aus 1,043 gr Substanz 0,072 gr Wasser entspr. 6,9 %.

Nach folgender Berechnung entspricht die Zusammensetzung des Salzes der Formel $\text{CaTeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:	gefunden:
Ca =	39,91 16,0 %	15,89 und 15,70 %
TeO_4 =	191,54 76,8 %	76,45 %
H_2O =	17,96 7,2 %	6,9 %
	249,41 100,00 %	

Strontium.

a) Strontiumtellurit: 6,65 gr Natriumtellurit und 7,974 gr Strontiumchlorid ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 265,8$) wurden auf je 300 ccm in Wasser gelöst und die Lösungen in der Siedhitze vermischt; es entstand ein weisser, sich schwer absetzender Niederschlag, der nach Trocknen und Zerreiben ein weisses Pulver darstellte, welches im Probierrohr erhitzt, Wasser abgab und sich leicht und klar in verdünnter Salzsäure löste.

Die Untersuchung des Salzes wurde in derselben Weise wie beim Calciumtellurit ausgeführt, nur mit der Abweichung, dass das Strontium gewichtsanalytisch als Sulfat bestimmt wurde.

0,152 gr verbrauchten	10,76 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,047 gr Sr oder	30,92 % Sr
0,384 » » »	27,03 » » »	0,118 » » »	30,73 % Sr
0,701 » » »	49,96 » » »	0,217 » » »	30,95 % Sr
Mittel : 30,86 % Sr			

Durch schweflige Säure wurden aus 0,791 gr Subst. 0,3594 Te entspr. 62,47 % TeO_3 abgeschieden; das Filtrat ergab 0,512 gr SrSO_4 entspr. 0,244 gr Sr oder 30,88 % Sr.

1,296 gr Subst. verloren beim Erhitzen 0,082 gr Wasser entspr.

6,32 %; aus diesen Daten lässt sich die Formel $\text{SrTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ableiten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet:	gefunden:
Sr	= 87,30 31,10 %	30,88 und 30,86 %
TeO ₃	= 175,58 62,51 %	62,47 %
H ₂ O	= 17,96 6,39 %	6,32 %
	280,84 100,00 %	

Bei dem Sulfit und Karbonat des Strontiums ist bekanntlich das Atomverhältnis von Säure zu Metall ebenfalls wie 1 : 1.

b) Strontiumtellurat: $\frac{1}{10}$ normale Lösungen von Strontiumchlorid und Natriumtellurat wurden heiss zusammengemischt. Der sich abscheidende Niederschlag verhielt sich ganz wie das Kalksalz.

Der Tellurgehalt wurde diesmal wieder elektrolytisch bestimmt und im Filtrate das Sr als SrSO_4 gefällt; im übrigen wurde gerade wie beim Tellurit verfahren.

0,210 gr Subst.	verbrauchten 14,13 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,0617 gr Sr od.	29,39 % Sr
0,244 » » »	16,45 » » » »	0,0718 » » »	29,41 % Sr
0,532 » » »	35,83 » » » »	0,1564 » » »	29,40 % Sr
		Mittel:	29,40 % Sr

Aus 0,842 gr Substanz wurden auf elektrolytischem Wege 0,3612 gr Te entspr. 0,5417 gr TeO_4 oder 64,33 % TeO_4 ; durch Versetzen mit Schwefelsäure und Alkohol aus dem Filtrat 0,514 gr SrSO_4 entspr. 0,245 gr Sr oder 29,1 % Sr erhalten.

1,521 gr Substanz ergaben bei der Wasserbestimmung 0,0912 gr Wasser entspr. 6 %.

Die Formel des Salzes ist mithin $\text{SrTeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:	gefunden:
Sr	= 87,30 29,42 %	29,4 und 29,10 %
TeO ₄	= 191,54 64,53 %	64,33 %
H ₂ O	= 17,96 6,05 %	6,00 %
	296,80 100,00 %	

Baryum.

a) Baryumtellurit: 6,65 gr Natriumtellurit und 7,3 gr Chlorbaryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 243,56$) wurden auf je 300 ccm Wasser gelöst und die heissen Lösungen vermischt. Das erhaltene weisse Pulver gab beim Erhitzen Wasser ab und war in verdünnter Salzsäure klar löslich.

Die Analyse geschah wie beim Strontiumtellurit.

0,103 gr Substanz erforderten 6,21 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
 0,0425 gr Ba oder 41,25 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba.
 0,283 gr Substanz erforderten 17,06 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
 0,1168 gr Ba oder 41,26 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba.
 0,344 gr Substanz erforderten 20,73 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
 0,1419 gr Ba oder 41,27 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba.
 0,725 gr Substanz erforderten 43,68 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.
 0,2990 gr Ba oder 41,26 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba.

Durch Reduktion mit schwefliger Säure wurden aus 1,29 gr Subst. 0,4969 gr Te entspr. 0,6833 gr TeO_3 oder 52,97 $\frac{\circ}{\circ}$ TeO_3 erhalten; aus dem Filtrate wurden durch Schwefelsäure 0,9033 gr BaSO_4 abgeschieden entspr. 0,5314 gr Ba oder 41,19 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba. Die Wasserbestimmung bei 360° ergab 0,1368 gr oder 5,26 $\frac{\circ}{\circ}$ Wasser.

Aus den erhaltenen Werten berechnet sich die Formel des Salzes zu $\text{BaTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:	gefunden:
Ba	= 136,90 41,43 $\frac{\circ}{\circ}$	41,26 und 41,19 $\frac{\circ}{\circ}$
TeO_3	= 175,58 53,14 $\frac{\circ}{\circ}$	52,97 $\frac{\circ}{\circ}$
H_2O	= 17,96 5,43 $\frac{\circ}{\circ}$	5,26 $\frac{\circ}{\circ}$
	330,44 100,00 $\frac{\circ}{\circ}$	

b) Baryumtellurat: Dargestellt aus äquimolekularen Mengen in $\frac{1}{10}$ normaler Lösung. Der Niederschlag wurde ausnahmsweise bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und stellte ein weisses fein kristallinisches schweres Pulver dar, das beim Erhitzen Wasser abgab und sich leicht in verdünnter Salzsäure löste. Die Titration gab folgende Werte:

0,1023 gr	verbrauchten	5,33 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,0365 gr Ba	oder	35,65 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba
0,274	»	14,26 » » »	»	0,0976 » » »	»	35,62 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba
0,366	»	19,05 » » »	»	0,1300 » » »	»	35,64 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba
0,500	»	26,06 » » »	»	0,1784 » » »	»	35,65 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba
0,847	»	44,09 » » »	»	0,3018 » » »	»	35,63 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba
				Mittel:		35,63 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba

Durch Elektrolyse ergaben 0,945 gr Subst. 0,3134 gr entspr. 0,4701 gr TeO_4 oder 49,75 $\frac{\circ}{\circ}$ TeO_4 ; durch Reduktion mit schwefliger Säure wurden 0,5463 gr Te aus 1,645 gr Substanz erhalten entspr. 0,8194 gr TeO_4 oder 49,81 $\frac{\circ}{\circ}$ TeO_4 . Das Filtrat ergab mit Schwefelsäure 0,9921 gr BaSO_4 entspr. 0,5836 gr Ba oder 35,48 $\frac{\circ}{\circ}$ Ba. Durch Wasserbestimmung wurden aus 4,2894 gr Substanz 0,605 gr H_2O oder 14,104 $\frac{\circ}{\circ}$ erhalten.

Das Atomverhältnis zwischen Metall und Säure ist demnach 1:1 und die Formel des Salzes $\text{BaTeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:		gefunden:	
Ba	= 136,90	35,81 $\frac{0}{0}$	35,63 und 35,480 $\frac{0}{0}$	
TeO ₄	= 191,54	50,09 $\frac{0}{0}$	49,81 und 49,750 $\frac{0}{0}$	
3H ₂ O	= 53,88	14,10 $\frac{0}{0}$	14,104 $\frac{0}{0}$	
	<u>382,32</u>	<u>100,00 $\frac{0}{0}$</u>		

Magnesium.

a) Magnesiumtellurit: Da das Salz in Wasser merklich löslich ist, so wurde dasselbe nicht wie bisher aus $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen gefällt, sondern es wurden 7,73 gr Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 245,84$) und 6,65 gr Natriumtellurit auf je 100 ccm gelöst und diese $\frac{3}{10}$ normale Lösungen bei 100° unter Umrühren vermischt; es entstand ein weisser flockiger Niederschlag, der ein weisses Pulver lieferte, das beim Erhitzen Wasser ab und in verdünnter Salzsäure leicht löslich war.

0,164 gr Subst.	verbrauchten	18,93 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,023 gr od.	14,10 $\frac{0}{0}$ Mg
0,327 »	»	37,86 »	»	0,046 »	14,11 $\frac{0}{0}$ Mg
0,501 »	»	58,43 »	»	0,041 »	14,15 $\frac{0}{0}$ Mg
					Mittel: 14,12 $\frac{0}{0}$ Mg

Durch Elektrolyse wurden aus 0,953 gr Subst. 0,566 gr Te entspr. 81,65 $\frac{0}{0}$ TeO₃ erhalten; aus dem Filtrat wurde das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden, das beim Glühen 0,612 gr Magnesiumpyrophosphat zurückliess entsprechend 0,1338 gr Mg oder 14,05 $\frac{0}{0}$ Mg. Durch Wasserbestimmung wurde aus 2,345 gr Subst. 0,0497 gr Wasser erhalten, entspr. 14,05 $\frac{0}{0}$ Wasser.

Das Atomverhältnis von Mg : TeO₃ ist demnach wie 5 : 4 und die Zusammensetzung entspricht der Formel 4MgTeO₃, Mg(OH)₂.

	berechnet:		gefunden:	
5Mg	= 121,50	14,17 $\frac{0}{0}$	14,12 und 14,05 $\frac{0}{0}$	
4TeO ₃	= 702,32	81,88 $\frac{0}{0}$	81,65 $\frac{0}{0}$	
H ₂ O	= 17,96	2,10 $\frac{0}{0}$	2,12 $\frac{0}{0}$	
O	= 15,96	1,85 $\frac{0}{0}$	(Rest) 2,11 $\frac{0}{0}$	
	<u>857,74</u>	<u>100,00 $\frac{0}{0}$</u>		

b) Magnesiumtellurat: Auch hier wurden zur Fällung des Salzes $\frac{3}{10}$ normale Lösungen angewandt. Der getrocknete Niederschlag war weiss, wasserhaltig und in verdünnter Salzsäure klar löslich.

0,202 gr Subst.	verbrauchten	21,48 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,0261 gr Mg oder 12,92 $\frac{0}{0}$ Mg.
0,268 gr Subst.	verbrauchten	28,47 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,0346 gr Mg oder 12,91 $\frac{0}{0}$ Mg.

Die Elektrolyse ergab aus 0,622 Subst. 0,337 gr Te entspr. 81,26 % TeO_4 ; aus dem Filtrate wurden 0,3658 gr Magnesiumpyrophosphat erhalten entspr. 0,08 gr Mg oder 12,88 % Mg. Die Wasserbestimmung bei 250° ergab aus 1,225 gr. Subst. 0,046 gr Wasser entspr. 3,81 %.

Das Atomverhältnis von Mg : TeO_4 ist somit wie 5 : 4 und die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $4\text{MgTeO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet :	gefunden :
5Mg =	121,50	12,93 %
4 TeO_4 =	766,16	81,50 %
2 H_2O =	35,92	3,82 %
O =	15,96	1,75 %
	939,34	100,00 %
		12,91 und 12,88 %
		81,26 %
		3,81 %
		(Rest) 2,01 %

Die dem Tellurit entsprechenden Sulfite sind: $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $11\text{MgSO}_3 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; die Karbonate $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Da bei der Triade Ca, Sr, Ba die Karbonate und Sulfite normal zusammengesetzt sind, so lag die Annahme nahe, dass dies auch bei den Telluriten und Telluraten der Fall sein würde, was sich nun durch die Untersuchung bestätigt hat.

Familie II. Gruppe B: Zn, Cd.

Zink.

a) Zinktellurit: 6,63 gr tellurigsäures Natrium und 8,6 gr schwefelsäures Zink ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 286,64$) wurden auf je 300 ccm in Wasser gelöst und bei 100° vermischt; es entstand ein weisser flockiger Niederschlag, der sich rasch absetzte und auch nach dem Trocknen noch Wasser enthielt, das er beim Erhitzen im Rohre abgab.

0,177 gr Subst.,	verbrauchten	17,20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,056 g Zn	od.	31,60 % Zn
0,239 »	»	23,35 »	»	0,076 »	»	31,65 % Zn
0,411 »	»	39,93 »	»	0,130 »	»	31,70 % Zn
						Mittel : 31,65 % Zn

0,869 gr ergaben bei der Reduktion mit schwefliger Säure 0,404 gr Te entspr. 64,0 % TeO_3 ; das aus dem Filtrate durch Natriumkarbonat gefällte Zinkkarbonat ergab beim Glühen 0,342 gr ZnO entspr. 0,275 gr Zn oder 31,61 % Zn. Aus 1,892 gr Substanz wurden bei 360° 0,0387 gr Wasser oder 2,05 % erhalten.

Das Atomverhältnis von Zn zu TeO_3 ist hier wie 8 : 6; es

liegt demnach, wie vorauszusehen war, ein basisches Salz vor, dessen Formel $6\text{ZnTeO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$ ist:

berechnet:			gefunden:
8Zn	= 520,80	31,72 $\frac{0}{0}$	31,65 und 31,61 $\frac{0}{0}$
6TeO ₃	= 1053,48	64,15 $\frac{0}{0}$	64,00 $\frac{0}{0}$
2H ₂ O	= 35,92	2,19 $\frac{0}{0}$	2,05 $\frac{0}{0}$
2O	= 31,92	1,94 $\frac{0}{0}$	
	1642,12	100,00 $\frac{0}{0}$	

Die dem Tellurit entsprechenden Sulfite und Karbonate haben folgende Zusammensetzung: $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $5\text{ZnSO}_3 \cdot 8\text{Zn(OH)}_2$ ferner $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

b) Zinktellurat: wurde gleichfalls aus $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen hergestellt und bildete ein weisses Pulver, das wie das Tellurit untersucht wurde, nur wurde beim Entwässern die Temperatur auf 250° gehalten.

0,154 gr verbrauchten 12,84 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entsprechend 0,042 gr Zn oder 27,19 $\frac{0}{0}$ Zn.

0,324 gr verbrauchten 27,03 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entsprechend 0,088 gr Zn oder 27,20 $\frac{0}{0}$ Zn.

1,0452 gr Subst. lieferten bei der Reduktion mit schwefliger Säure 0,495 gr Te entspr. 71,02 $\frac{0}{0}$ TeO₄; aus dem Filtrate wurden 0,3526 ZnO erhalten entspr. 0,2832 gr Zn oder 27,09 $\frac{0}{0}$ Zn.

2,762 gr Salz verloren beim Entwässern 0,0235 gr H₂O entsprechend 0,85 $\frac{0}{0}$.

Das Atomverhältnis ist hier für Zn:TeO₄ wie 9:8; es liegt somit hier ebenfalls ein basisches Salz vor, für das sich die Formel $8\text{ZnTeO}_4 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ berechnet:

berechnet:			gefunden:
9Zn	= 585,90	27,23 $\frac{0}{0}$	27,20 und 27,09 $\frac{0}{0}$
8TeO ₄	= 1532,32	71,19 $\frac{0}{0}$	71,02 $\frac{0}{0}$
H ₂ O	= 17,96	0,84 $\frac{0}{0}$	0,85 $\frac{0}{0}$
O	= 15,96	0,74 $\frac{0}{0}$	
	2152,14	100,00 $\frac{0}{0}$	

Kadmium.

Das Tellurit und das Tellurat des Kadmiums wurde von Oppenheim¹⁾ dargestellt durch Wechselzerlegung neutraler Lösungen von salpetersaurem Kadmium und tellurigsäurem bzw. tellursaurem Natrium, ohne dass jedoch die Konzentration oder

1) Journ. pr. Chem. 71. 273.

Temperatur, bei der die Fällung stattfand, angegeben ist; auch scheinen die Niederschläge nicht von ihm analysiert worden zu sein.

a) **Kadmiumtellurit:** Das zur Fällung des Salzes angewandte Kadmiumnitrat wurde durch Lösen von Kadmiumkarbonat in Salpetersäure hergestellt, wobei etwas Karbonat im Ueberschuss blieb; nach dem Erhitzen der Lösung wurde filtriert und im Filtrate der Gehalt an Kadmiumsalz durch Eindampfen einer bestimmten Menge Lösung und Glühen des Rückstandes bestimmt, wodurch der Gehalt an $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ zu 43,266 % gefunden wurde. Von dieser Lösung wurden nun 16,34 ccm (= 7,07 gr $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) auf 300 ccm mit Wasser ergänzt und diese $\frac{1}{10}$ normale Lösung mit einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung von 6,65 gr Natriumtellurit auf 300 ccm Wasser unter Umrühren bei 100° gemischt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, dessen Analyse nach dem Trocknen bei 100° ergab:

0,146 gr Subst. verbrauchten	7,14 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,040 gr Cd od.	36,44 % Cd
0,258 » » »	12,64 » » »	» 0,071 » » »	36,42 % Cd
0,413 » » »	20,21 » » »	» 0,113 » » »	36,45 % Cd
			Mittel: 36,43 % Cd

Aus 1,361 gr Salz wurden durch Reduktion mit schwefliger Säure 0,565 gr Te erhalten entspr. 0,777 gr TeO_3 oder 57,1 % TeO_3 ; aus dem Filtrate wurde das Kadmium als Karbonat gefällt und aus diesem durch Glühen 0,5678 gr CdO erhalten, entspr. 0,4969 gr Cd oder 36,51 % Cd. 2,461 gr Substanz ergaben beim Entwässern bei 360° 0,1412 gr H_2O , entsprechend 5,74 %. Das Atomverhältnis ist demnach Cd : TeO_3 wie 1 : 1, somit liegt ein normales Salz vor mit der Formel $\text{CdTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet :	gefunden :
Cd . =	111,80 36,62 %	36,51 und 36,43 %
TeO_3 =	175,58 57,49 %	57,10 %
H_2O =	17,96 5,89 %	5,74 %
	305,34 100,00 %	

Das kohlen-saure und schwefligsaure Kadmium haben ebenfalls eine normale Zusammensetzung.

b) **Kadmiumtellurat:** 16,34 ccm der oben erwähnten Kadmiumnitratlösung (mit 43,266 % $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) wurde mit Wasser auf 300 ccm ergänzt; ferner wurden 7,12 gr Natriumtellurat ebenfalls in Wasser auf 300 ccm gelöst und die Lösungen heiss vermischt; der Niederschlag lieferte ein weisses zartes Pulver.

0,1487 g Subst.	verbrauchten	9,23 ccm	$\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,0516 g Cd od.	34,7	$\frac{0}{0}$ Cd
0,2970 »	»	»	»	»	0,1031 »	»	34,7
0,4512 »	»	»	»	»	0,1567 »	»	34,72
						Mittel:	34,71

0,961 gr Salz ergaben bei der Reduktion mit schwefliger Säure 0,3808 gr Te, entspr. 0,5712 gr TeO_4 oder 59,44 % TeO_4 ; aus dem Filtrate wurden 0,3802 gr CdO erhalten entspr. 0,3327 gr Cd oder 34,62 %. 2,542 gr Subst. gaben beim Entwässern bei 250° 0,1393 gr Wasser ab entspr. 5,48 %.

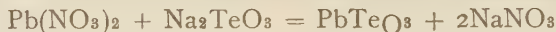
Das Atomverhältnis ist somit $\text{Cd} : \text{TeO}_4 = 1 : 1$, also wie beim Tellurit, das Salz demnach normal mit der Formel $\text{CdTeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:		gefunden:
Cd	= 111,80	34,80 $\frac{0}{0}$	34,71 und 34,62 $\frac{0}{0}$
TeO ₄	= 191,54	59,61 $\frac{0}{0}$	59,44 $\frac{0}{0}$
H ₂ O	= 17,96	5,59 $\frac{0}{0}$	5,48 $\frac{0}{0}$
	321,30	100,00 $\frac{0}{0}$	

Familie IV. Gruppe B: Pb.

Blei.

a) Bleitellurit: Entsprechend der Umsetzungsgleichung



wurden äquivalente Mengen dieser Salze in $\frac{1}{10}$ normaler Lösung in der Siedhitze zusammengebracht; der entstandene Niederschlag war weiss, voluminös und setzte sich rasch ab. Der Bleigehalt des Salzes wurde massanalytisch und gewichtsanalytisch als Bleioxyd bestimmt.

0,162 g Subst. verbrauchten	9,22 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,0952 g Pb od.	58,80 $\frac{8}{8}$ Pb
0,275 » » »	15,66 » » »	0,1616 » » »	58,79 $\frac{8}{8}$ Pb
0,471 » » »	26,81 » » »	0,2767 » » »	58,76 $\frac{8}{8}$ Pb
		Mittel:	58,78 $\frac{8}{8}$ Pb

1,385 gr Substanz ergaben bei der Reduktion durch schweflige Säure 0,39 gr Te entspr. 38,77 % TeO₃; im Filtrate wurde das Blei als Karbonat gefällt, das beim Glühen 0,8756 PbO lieferte entspr. 0,8128 gr Pb oder 58,69 % Pb.

2,815 gr Subst. lieferte bei 360° 0,0306 gr H₂O entsprechend 1,09 $\frac{0}{0}$ Wasser.

Das Atomverhältnis ist hier Pb:TeO₃ wie 9:7; es liegt somit ein basisches Salz vor, dessen Zusammensetzung der Formel 7PbTeO₃ · 2Pb(OH)₂ entspricht:

berechnet:		gefunden:	
9Pb	= 1857,60	58,89 $\frac{0}{0}$	58,78 und 58,69 $\frac{0}{0}$
7TeO ₈	= 1229,06	38,96 $\frac{0}{0}$	38,77 $\frac{0}{0}$
2H ₂ O	= 35,92	1,14 $\frac{0}{0}$	1,09 $\frac{0}{0}$
2O	= 31,92	1,01 $\frac{0}{0}$	
	<u>3154,50</u>	<u>100,00 $\frac{0}{0}$</u>	

Das entsprechende Sulfit ist normal zusammengesetzt, während die Karbonate folgende Formeln besitzen: $7\text{PbO} \cdot 6\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $6\text{PbO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und wenn aus verdünnter heisser Lösung gefällt wird: $4\text{PbO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b) Bleitellurat: entspricht in den äusseren Eigenschaften dem Tellurit und wurde in derselben Konzentration gefällt.

0,1442 g Subst. verbrauchten	7,79 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,0804 g Pb od.	55,78 % Pb
0,1951 » » »	10,52 » » »	» » »	55,66 % Pb
0,2483 » » »	13,41 » » »	» » »	55,73 % Pb
Mittel: 55,72 % Pb			

1,421 gr Subst. lieferten 0,392 gr Te bei der Reduktion mit SO_2 entspr. 41,36 % TeO_4 ; aus dem Filtrate wurden erhalten 0,8527 gr PbO entspr. 0,7915 gr Pb oder 55,70 % Pb. 2,561 gr Subst. verloren beim Entwässern 0,049 gr Wasser entspr. 1,91 % H_2O .

Die Atomverhältniszahl für Pb : TeO_4 ist demnach wie 5 : 4, woraus sich ergibt, dass das Salz schwach basisch ist und der Formel $4\text{PbTeO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

berechnet:		gefunden:
5Pb =	1032,00	55,783 %
4 TeO_4 =	766,16	41,413 %
2 H_2O =	35,92	1,942 %
O =	15,96	0,862 %
	1850,04	100,00 %

Familie V. Gruppe B: N.

Ammonium = „ NH_4 “

saures tellursaures Ammonium: saures Pyrotellurat. Das bei der Synthese der Tellursäure durch H_2O_2 , TeO_2 und NH_3 hergestellte Salz stellte ein weisses Pulver dar, das in angesäuertem Wasser löslich war. Die Analyse des Salzes wurde so ausgeführt, dass das Ammoniak durch Zerlegen desselben mit Natronlauge frei gemacht, in Normalsalzsäure eingeleitet und deren Ueberschuss durch Normalnatronlauge zurücktitriert wurde. Der Tellurgehalt wurde durch Elektrolyse ermittelt, der Wassergehalt des Salzes durch Erhitzen auf 360° ; da aber mit dem Wasser Ammoniak wegging, so wurde das Wasser von einer gewogenen CaCl_2 -röhre aufgenommen.

Das durch Natronlauge aus 1,5 gr Substanz entwickelte NH_3 wurde eingeleitet in 25,00 ccm Normalsalzsäure, zur vollständigen Sättigung waren 21,30 ccm Normalnatronlauge nötig, es waren

vom Ammoniak verbraucht = 3,70 ccm Normalsalzsäure, entsprechend 0,063 gr NH_3 oder 4,2 % NH_3 .

Aus 0,845 gr Subst. wurden durch Elektrolyse abgeschieden: 0,338 gr Te entspr. 0,7399 gr TeO_3 (als Tellursäureanhydrid!) oder 87,56 % TeO_3 . 2171 gr Substanz gaben beim Entwässern nach Abzug des Ammongehalts 0,1763 gr H_2O entspr. 8,12 % H_2O ab.

Das Atomverhältnis ist $\text{NH}_3 : \text{TeO}_3$ (Anhydrid) = 1 : 2; es lag vielleicht ein Satz vor von folgender Formel $\text{NH}_4\text{HTe}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	berechnet:	gefunden:
NH_3 =	17,01 4,21 %	4,20 %
2TeO_3 =	351,16 86,90 %	87,56 %
$2\text{H}_2\text{O}$ =	35,92 8,89 %	8,12 %
	404,09 100,00 %	

Familie VII. Gruppe A: Mn.

Mangan.

Fällt man eine Mangansulfatlösung mit einer Lösung von tellurigsauem oder tellursauem Alkali, so entsteht anfänglich ein weisser Niederschlag, der aber alsbald rosafarben wird, was auf eine beginnende Oxydation des Niederschlags schliessen lässt; zur Vermeidung dieses Uebelstandes wurde die Fällung in einem Erlenmeyer'schen Kolben (s. Fig. 2 Seite 15) ausgeführt, der in ein Wasserbad eingesenkt war, durch den aufgesetzten Gummistopfen führten je 1 Zuleitungs- und Abzugsröhre für Wasserstoffgas, ferner wurde ein Scheidetrichter eingefügt zum Eingiessen der Tellurit- bzw. Telluratlösung; jedesmal, wenn der gebildete Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde behufs Auswaschen desselben die überstehende Lauge mit einem eingeführten Heber unter dem Druck zuströmenden Wasserstoffgases abgezogen. Zu weiterem Auswaschen wurde frisch ausgekochtes noch heisses Wasser durch den Scheidetrichter eingegossen, und dies so oft wiederholt, bis die abgeheberte Flüssigkeit sich frei von Schwefelsäure erwies, hierauf nach vollständigem Absitzen des Niederschlags so gut wie möglich abgehebert und im Erlenmeyer'schen Kolben im Wasserbade bei lebhaft gehendem Wasserstoffstrom getrocknet.

Das Atomverhältnis wurde derart festgestellt, dass von der entstandenen Verbindung vor vollständigem Austrocknen eine geringe Menge abgehebert und sofort analysiert wurde.

a) Mangantellurit: 7,21 gr Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 240,42) und 6,65 gr Natriumtellurit wurden zu $\frac{1}{10}$ normalen

Lösungen in Wasser aufgelöst und in oben beschriebener Weise gemischt; der entstandene Niederschlag war weiss und nach vollständigem Auswaschen nur sehr schwach rötlich gefärbt. Eine kleine Probe desselben wurde in verdünnte Salzsäure eingetragen und die erwärmte Lösung, mit schwefliger Säure gesättigt, über Nacht stehen gelassen. Das abgeschiedene Tellur wurde auf einem Saugfilter mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet; es wurden 0,641 gr Te erhalten entsprechend 0,881 gr TeO_3 . Das Filtrat samt Waschwasser wurden erwärmt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und das Schwefelmangan nach dem Glühen im Rose'schen Tiegel gewogen. Die Analyse ergab 0,433 gr MnS entsprechend 0,274 gr Mn; dividiert man nun die erhaltenen Zahlen mit dem Atom- bzw. Molekulargewicht der Komponenten, so erhält man das Atomverhältnis.

$$\text{Mn} = 0,274 : 54,8 = 0,500$$

$\text{TeO}_3 = 0,881 : 175,58 = 0,503$; dem feuchten Niederschlag kommt somit die normale Formel MnTeO_3 zu.

Beim Liegen an der Luft nimmt der getrocknete Niederschlag alsbald eine rötliche Färbung an, was auf eine Oxydation zurückzuführen ist.

b) Mangantellurat: Wurde in gleicher Weise wie das Tellurit dargestellt und analysiert.

Ein kleiner Teil des ausgewaschenen und in Wasser suspendierten Niederschlags ergab bei der Reduktion mit schwefliger Säure in salzsaurer Lösung 0,534 gr Te entspr. 0,802 gr TeO_4 ; aus dem Filtrate wurden 0,3658 gr MnS erhalten entsprechend 0,231 gr Mn.

$$\text{Mn} = 0,231 : 54,80 = 4,35$$

$$\text{TeO}_4 = 0,802 : 191,54 = 4,18.$$

Die Atomverhältniszahl ist demzufolge 1 : 1, somit die Zusammensetzung der Formel MnTeO_4 entsprechend.

Das trockene Salz war anfangs weiss mit einem Stich ins Rötliche, dunkelte aber an der Luft sehr bald nach; beim Erhitzen im Probierrohr gab es Wasser ab.

Familie VIII. Fe, Co, Ni.

Eisen.

1) Ferrosalze.

a) Ferrotellurit: 8,32 gr Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 277,42$) und 6,65 gr Natriumtellurit wurden auf je 300 ccm in

Wasser gelöst und die $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen in einem von Wasserstoff durchströmten Apparate (wie schon beim Mangan angegeben) gemischt. Ein Teil des gewaschenen noch feuchten Niederschlags wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus durch schweflige Säure 0,664 gr Te entspr. 0,913 gr TeO_3 abgeschieden; im Filtrate wurde nach Oxydation mit Chlorwasser das Eisen durch Ammoniak als $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3648$ gr bestimmt entspr. 0,2554 gr Eisen.

Das Atomverhältnis ist hier für Fe und TeO_3 wie 1 : 1.

$$\text{Fe} = 0,2554 : 55,88 = 0,00457$$

$\text{TeO}_3 = 0,913 : 175,58 = 0,00520$; es war demnach ein normales Tellurit entstanden; nachdem nun der Niederschlag im Wasserstoffstrome vollends bei 100° getrocknet war, stellte derselbe ein gelblichgraues Pulver dar, welches im Probierrohr erhitzt, Wasser abgab. Die Untersuchung des Salzes gestaltete sich folgendermassen: Eine bestimmte Menge Substanz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung in der Wärme mit schwefliger Säure gesättigt; die nach einem Tage abgeschiedene Menge Tellur wurde gesammelt und gewogen; die Eisenbestimmung im Filtrate geschah nach Oxydation mit Chlorwasser als Oxyd: 0,968 gr Substanz ergaben 0,492 gr Te entspr. $69,83 \frac{\circ}{\circ}$ TeO_3 und 0,367 gr Fe_2O_3 entspr. 0,257 Fe oder $26,62 \frac{\circ}{\circ}$ Fe. 1,576 gr Subst. lieferten beim Entwässern bei 360° 0,0301 gr H_2O entspr. $1,91 \frac{\circ}{\circ}$.

	berechnet:	gefunden:
12Fe =	670,56	$26,70 \frac{\circ}{\circ}$
10FeO ₃ =	1755,80	$69,92 \frac{\circ}{\circ}$
2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O =	44,90	$1,79 \frac{\circ}{\circ}$
2 $\frac{1}{2}$ O =	39,90	$1,59 \frac{\circ}{\circ}$
	2511,16	$100,00 \frac{\circ}{\circ}$

Das normale Salz verlangt aber folgende Zusammensetzung:

$$\text{Fe} = 55,88 = 24,14 \frac{\circ}{\circ}$$

$$\text{TeO}_3 = 175,58 = 75,86 \frac{\circ}{\circ}.$$

Hieraus ist somit zu ersehen, dass das getrocknete Salz etwas basisch geworden ist, da das Verhältnis für Fe : TeO_3 nicht mehr 1 : 1 ist, sondern wie 12 : 10 sich verhält. Die Zusammensetzung dürfte folgender Formel entsprechen: $10\text{FeTeO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3$.

b) Ferrotellurat: Wurde unter denselben Bedingungen wie das Tellurit hergestellt; der entstandene Niederschlag war momentan weiss, in Kurzem aber grünlichweiss und nach dem Trocknen grünblau; nach längerem Liegen an der Luft wurde derselbe hellbraun.

Die Analyse entsprach der des Tellurits, nur wurde der Ferrogehalt durch Titration mit Chamäleonlösung in schwefelsaurer Lösung ermittelt. 1 ccm Chamäleon entsprach 0,00452 Fe.

0,1084 g Sbst. verbrauchten 5,55 ccm Chamäleonlsg entspr. 0,0251 Fe_{II} od. 23,113% Fe_{II}

0,2160 » » » 11,04 » » » 0,0499 » » 23,098% »

0,1510 » » » 7,72 » » » 0,0349 » » 23,12 % »

Mittel: 23,12 % »

0,824 gr Subst. ergaben bei der Reduktion mit schwefeliger Säure 0,3864 gr Te entspr. 0,5797 gr TeO₄ oder 70,35 % TeO₄; aus dem Filtrate wurden 0,3028 gr Fe₂O₃ erhalten entsprechend 0,212 gr Fe oder 25,728 % Fe. Aus 2,469 Subst. wurden 0,0485 gr H₂O entspr. 1,97 % H₂O; die Entwässerung wurde bei 250° ausgeführt.

Das Verhältnis Fe : TeO₄ ist hier wie 10 : 8, was ebenfalls auf basisches Salz hinweist; die erhaltenen Werte kommen den nachstehend berechneten ziemlich nahe:

	berechnet:	gefunden:
9Fe _{II} =	502,92	23,11 %
1Fe _{III} =	55,88	2,57 %
8TeO ₄ =	1532,32	70,42 %
2 1/2 H ₂ O =	44,90	2,06 %
2 1/2 O =	39,90	1,84 %
	2175,92	100,00 %

Das normale Tellurat besitzt die Zusammensetzung:

$$\text{Fe} = 55,88 = 22,59$$

$$\text{TeO}_4 = 191,54 = 77,41.$$

Fe verhält sich hier zu TeO₄ wie 1 : 1, was dem frischgefällten Salze auch zukommt, wie die aus noch feuchtem Salze gemachte Analyse zeigt:

1,061 gr Fe₂O₃ entsprechen 0,743 gr Fe

1,251 gr Te » 1,877 gr TeO₄. Diese Werte dividirt durch das Atom- bzw. Molekulargewicht ergeben das Verhältnis 0,013 : 0,0098 oder rund wie 1 : 1.

Dem getrockneten Salze dürfte demnach gemäss seiner Zusammensetzung die Formel 8FeTeO₄ . Fe(OH)₂ . Fe(OH)₃ zukommen.

2) Ferrisalze.

a) Ferritellurit: Zur Darstellung 1/10 normaler Lösungen wurden, gemäss der Gleichung: Fe₂Cl₆ + 3Na₂TeO₃ = 3Fe₂(TeO₃)₃ + 6NaCl, 6,48 gr festes Eisenchlorid und 13,3 gr Natriumtellurit in Wasser auf 200 bzw. 600 ccm gelöst und in der Siedhitze unter

Umrühren zusammengemischt; es entstand ein schön gelber Niederschlag, der, nach dem Trocknen, beim Erhitzen Wasser abgab.

Die Analyse der Ferrisalze entspricht jener der Ferrosalze.

Aus 0,769 gr Subst. wurden bei der Reduktion durch schweflige Säure 0,436 gr Te, entspr. 78,0 % TeO_3 , aus dem Filtrate 0,236 gr Fe_2O_3 erhalten entsprechend 0,148 gr Fe oder 19,28 %; 2,191 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 360° 0,0273 gr H_2O entspr. 1,25 %.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen genähert der Zusammensetzung folgenden berechneten Salzes:

	berechnet :	gefunden :
14Fe =	782,32 19,34 %	19,28 %
18TeO ₃ =	3160,44 78,14 %	78,00 %
3H ₂ O =	53,88 1,33 %	1,25 %
3O =	47,88 1,19 %	
	4044,52 100,06 %	

Das Atomverhältnis ist hier Fe : TeO₃ wie 14 : 18 und die Formel: $6\text{Fe}_2(\text{TeO})_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

b) Ferritellurat: Die Darstellung geschah wie beim Tellurit beschrieben; der Niederschlag setzte sich rasch ab, und war von rotbrauner Farbe.

0,322 gr Subst. lieferten bei der Reduktion durch schweflige Säure 0,165 gr Te entspr. 76,85 % TeO_4 ; das Filtrat ergab 0,0851 gr Fe_2O_3 entspr. 0,0596 gr Fe oder 18,509 % Fe.

0,959 gr Salz gaben bei 250° 0,0174 gr H_2O ab entspr. 1,81 %.

Den gefundenen Werten am nächsten kommt ein Salz nachstehender Zusammensetzung :

	berechnet :	gefunden :
10Fe =	558,80 18,885 %	18,509 %
12TeO ₄ =	2298,48 77,676 %	76,850 %
3H ₂ O =	53,88 1,823 %	1,810 %
3O =	47,88 1,617 %	
	2959,04 100,00 %	

Das Atomverhältnis ist demnach Fe : TeO₄ = 10 : 12 und die Formel: $4\text{Fe}_2(\text{TeO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

Kobalt.

a) Kobalttellurit: Zur Fällung dieses Salzes wurde Kobaltchlorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,1$) angewandt und die Lösungen $\frac{1}{10}$ normal zusammengemischt; der entstandene Niederschlag war

dunkelpurpurfarben und gab nach dem Trocknen bei 100° ein Pulver von gleicher Farbe, die bei längerem Stehen des Salzes an der Luft allmählich in Blau übergieng.

Der Metallgehalt wurde titrimetrisch und gewichtsanalytisch festgestellt, die Tellur- und Wasserbestimmung wurde in üblicher Weise ausgeführt.

0,139 g Subst.	erforderten	12,83 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	entspr.	0,0376 g Co	od.	27,12 % Co
0,316 g	»	»	»	»	»	»
0,427 g	»	»	»	»	»	»
				0,0862	»	27,29 %
				0,1160	»	27,31 %
						Mittel: $27,24 \frac{\%}{\text{Co}}$

1,104 gr Subst. ergaben 0,564 gr Te entspr. 70,21 % TeO_3 und 0,301 gr Co entspr. 27,25 % Co; 1,465 gr Salz gaben 0,0159 gr Wasser ab entspr. 1,09 %.

Das Atomverhältnis ist $\text{Co} : \text{TeO}_3 = 7 : 6$, was auf ein basisches Salz hinweist, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{oCoTeO}_3 \cdot \text{Co(OH)}_2$ sehr nahe kommt:

	berechnet:	gefunden:
7Co	= 410,20 27,39 %	27,25 und 27,24 %
6 TeO_3	= 1053,48 70,34 %	70,21 %
H_2O	= 17,96 1,20 %	1,09 %
O	= 15,96 1,07 %	
	<u>1497,60</u> 100,00 %	

Die dargestellten Kobaltsulfite haben folgende Zusammensetzung: $5\text{CoSO}_3 \cdot \text{Co(OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $10\text{CoSO}_3 \cdot \text{Co(OH)}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; die Karbonate: $5\text{CoO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CoO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CoO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

b) Kobalttellurat: Die Darstellung des Salzes und die Analyse desselben wurde analog dem Tellurit ausgeführt; der Niederschlag war flockig, voluminös von bläulich purpuren Farbe und gab beim Trocknen ein feines Pulver von derselben Farbe, das beim Erhitzen Wasser abgab und sich in verdünnten Säuren leicht löste.

0,184 gr Subst. verbrauchten 15,66 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0459 gr Co oder 24,94 % Co.

0,242 gr Subst. verbrauchten 20,61 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr. 0,0604 gr Co oder 24,95 % Co.

0,34 gr Subst. lieferten 0,164 g Te entspr. 72,35 % TeO_4 und 0,0843 gr Co entsprechend 24,73 % Co. 0,974 gr Subst. ergaben 0,0165 gr entspr. 1,69 % Wasser.

Das Atomverhältnis ist demnach $\text{Co} : \text{TeO}_4$ wie 9 : 8; das

Tellurat ist ebenfalls basisch. Die Zusammensetzung des Salzes lässt sich durch folgende Formel wiedergeben: $8\text{CoTeO}_4 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

berechnet :		gefunden :
9Co	= 527,40 24,976 %	24,94 und 24,80 %
8TeO ₄	= 1532,32 72,566 %	72,35 %
2H ₂ O	= 35,92 1,702 %	1,69 %
O	= 15,96 1,018 %	
	2111,60 100,00 %	

Nickel.

a) Nickeltellurit: 7,11 gr Nickelchlorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 273,10) und 6,65 gr. Natriumtellurit wurden in Wasser auf je 300 ccm gelöst und die $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen bei 100° gemischt. Der Niederschlag war feinflockig, weiss mit einem Stich ins Grüne. Die Analyse beider Nickelsalze schliesst derjenigen der Kobaltsalze enge an.

0,163 g Subst. verbrauchten	14,67 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspr.	0,043 g Ni od. 26,30 % Ni
0,271 »	24,23 » » »	0,071 » » » 26,38 » »
0,385 »	34,81 » » »	0,102 » » » 26,36 » »
		Mittel: 26,36 % Ni

0,918 gr Substanz ergaben 0,481 gr Te entspr. 72 % TeO_3 ; das Filtrat lieferte 0,307 gr NiO , beim Glühen im Wasserstoffstrome 0,241 Ni entspr. 26,21 %. 2,923 gr Subst. verlor beim Erhitzen 0,021 gr H_2O entspr. 0,72 % Wasser.

Das Atomverhältnis ist $\text{Ni} : \text{TeO}_3 = 11 : 10$ und weist auf ein schwach basisches Salz hin, dessen Zusammensetzung nachstehender Formel entspricht: $10\text{NiTeO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$.

berechnet :		gefunden :
10TeO ₃	= 1755,80 72,13 %	72,00 %
11Ni	= 644,60 26,48 %	26,36 und 26,21 %
H ₂ O	= 17,96 0,74 %	0,72 %
O	= 15,96 0,65 %	
	2434,32 100,00 %	

Die entsprechenden Sulfite und Karbonate haben folgende Zusammensetzung: $2\text{NiSO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

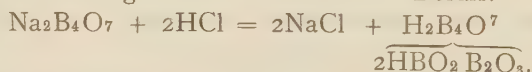
b) Nickeltellurat: Wurde analog dem Tellurit hergestellt; ein weisslich grüner Niederschlag, der beim Trocknen ein weissgrünes Pulver lieferte, das beim Erhitzen Wasser abgab. Die Analyse wurde derjenigen des Tellurits entsprechend ausgeführt.

alkalischer bezw. ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoff-superoxyd in die entsprechenden Tellurate übergeführt, ebenso durch Natriumsuperoxyd.

Tellur lässt sich, wie auch schon Schucht ¹⁾ nachweist, aus seinen Verbindungen sowohl aus saurer, wie aus neutraler und alkalischer Lösung elektrolytisch als schwarzer lockerer Niederschlag abscheiden und zwar erfolgt die Ausscheidung an der Kathode.

Tellurige Säure und Tellursäure verhalten sich gegen Phenolphalein beim Titrieren mit Kali- oder Natronlauge als einbasische Säuren, also entsprechend der Kohlensäure.

Gegen Helianthin sind sowohl tellurige Säure wie die Tellursäure vollständig indifferent und es kann daher die in den Salzen derselben enthaltende Basis mit einer stärkeren titriert werden z. B. nach der Umsetzungsgleichung: $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{TeO}_4$ also analog wie das Natrium im Borax:



Eine Atomgewichtsbestimmung auf diesem Wege wäre also auch für das Tellur ausführbar, wenn es gelänge, ein Salz der Tellursäure von unzweifelhafter Reinheit bezw. normaler Zusammensetzung darzustellen; von den von mir erhaltenen bot jedoch keines in dieser Richtung genügende Sicherheit.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Salze, wie sie aus verdünnten heissen Lösungen fallen, ergibt sich für die Tellurite im grossen und ganzen, dass dieselben weniger basisch sind, als die entsprechenden Sulfite und Karbonate, was im ersteren Falle wohl auf die Flüchtigkeit des Säureanhydrits zurückzuführen ist, wodurch bei Abspaltung von Säure aus dem Salz, also stattfindender Hydrolyse, ein Teil der Säure entführt, also das Gleichgewicht stets zu Ungunsten der normalen Zusammensetzung gestört wird; an und für sich ist wohl die schweflige Säure stärker als die tellurige Säure.

Die Tellurate sind meist normal, wie ja auch die entsprechenden Sulfate, doch zeigt sich die geringere Avidität der Tellursäure gegenüber der Schwefelsäure darin, dass bei ersterer die Salze des Kobalts, Bleis und Magnesiums nicht normal, sondern schwach basisch ausfallen.

Was den Vergleich der Tellurite mit den entsprechenden

1) Fittig 1883. 222.

Sulfiten und Karbonaten betrifft, so wurde im Verlauf der Untersuchung gefunden, dass unter gleichen äusseren Bedingungen die Salze von Ca, Sr, Ba, Cd, Fe_{II}, Mn in normaler Zusammensetzung gefällt werden analog den Sulfiten und Karbonaten, dann folgen, etwas abweichend, die Salze von Ni, Fe_{III}, Co, welche unter sich gleiche Basicität besitzen, dagegen weniger basisch als die entsprechenden Sulfite und Karbonate sind. Bei Mg, Pb ist die Basicität wieder stärker wie den entsprechenden Sulfiten, dagegen überwiegt bei Zn und Cu die Basicität der Karbonate und Sulfite.

Vergleicht man die Tellurate und Tellurite unter sich, so findet man, dass bei beiden Reihen die Salze von Ca, Sr, Ba, Cd, Fe_{II}, Mn, Ni, normal gefällt werden. Bei Co, Fe_{III}, Mg, Pb und Cu nimmt in gleicher Folge die Basicität gleichmässig zu; nur Zn zeigt ein etwas abweichendes Verhalten.

Zur leichteren Uebersicht habe ich diese Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Symbole der betreffenden Metalle, in den 4 folgenden Spalten ist die Menge der Base auf Aequivalente umgerechnet, wobei als Einheit ein Säurerecht SO₃, Co₃, TeO₃, TeO₄, angenommen wurde.

Um den Vergleich der Tellurite mit den Sulfiten und Karbonaten unter sich und den der Tellurite und Tellurate zu veranschaulichen, wurden zwei Kurventafeln angefertigt, in welchen die Metalle nach zunehmender Basicität ihrer Tellurite bzw. ihrer Tellurate angeordnet sind; über dem Symbol des betreffenden Elementes sind die Aequivalente Basis, die auf je 1 Aequivalent TeO₃ bzw. TeO₄ entfallen, als Senkrechte von entsprechender Länge errichtet gedacht und die Endpunkte als grosse bzw. kleine Ringe bezeichnet; ebenso für die Sulfite und Karbonate, wo die Endpunkte der Senkrechten durch Vierecke bzw. Kreuze angezeigt werden.

Tabelle No. 1.
Spezifische Gewichte
 der

Tellurite.				Tellurate.		
beobachtete Temperatur.	scheinbares spez. Gewicht.	absolutes spez. Gewicht	Namen des Salzes bezw. Metalls.	absolutes spez. Gewicht.	scheinbares spez. Gewicht.	beobachtete Temperatur.
18°	3,389	3,3816	Magnesium	3,03198	3,041	22°
18°	3,450	3,4424	Calcium	3,1347	3,143	18,5°
18°	4,283	4,2733	Mangan	3,989	3,998	18°
18°	4,3010	4,2912	Eisen II	3,9189	3,931	22°
18°	4,423	4,4129	Eisen III	4,0119	4,021	18°
18°	4,360	4,3501	Kobalt	3,9997	4,012	22°
18,5°	4,382	4,3716	Nickel	4,0356	4,048	22°
18,5°	4,443	4,4325	Kupfer	4,0453	4,056	20°
18,5°	4,533	4,5222	Zink	4,0704	4,0807	19,5°
20°	4,602	4,5897	Strontium	4,248	4,259	18°
20°	5,498	5,4830	Cadmium	5,1954	5,2098	20°
20°	5,500	5,4850	Barium	5,2199	5,232	18°
20°	6,356	6,3385	Blei	5,8099	5,831	24°

Tabelle No. 2.
Metalläquivalente
 auf je 1 Äquivalent Säure.

1. Symbol	2. SO ₃	3. CO ₃	4. TeO ₃	5. TeO ₄
Na.	1	1	1	1
Ca.	1	1	1	1
Sr.	1	1	1	1
Ba.	1	1	1	1
Cd.	1	1	1	1
Pb.	1	1,17 1,20 1,33	1,285	1,25
Fe _{II} .	1	1	1	1
Mg.	1 1,18	1,25 1,33	1,25	1,25
Zn.	1 1,14 2,60	2,5	1,33	1,125
Mn.	1 1,4	1,2	1	1
Cu.	1,75	2,0	1,375	1,4
Fe _{III} .	4,5 4,0	3,0	1,16	1,25
Co.	1,1 1,2	2,5 3,0 4,0	1,167	1,125
Ni.	1,5	2,5	1,1	1

Tabelle No. 3.

Vergleichende Uebersicht über die Zusammensetzung basischer Tellurite, Sulfite u. Carbonate.

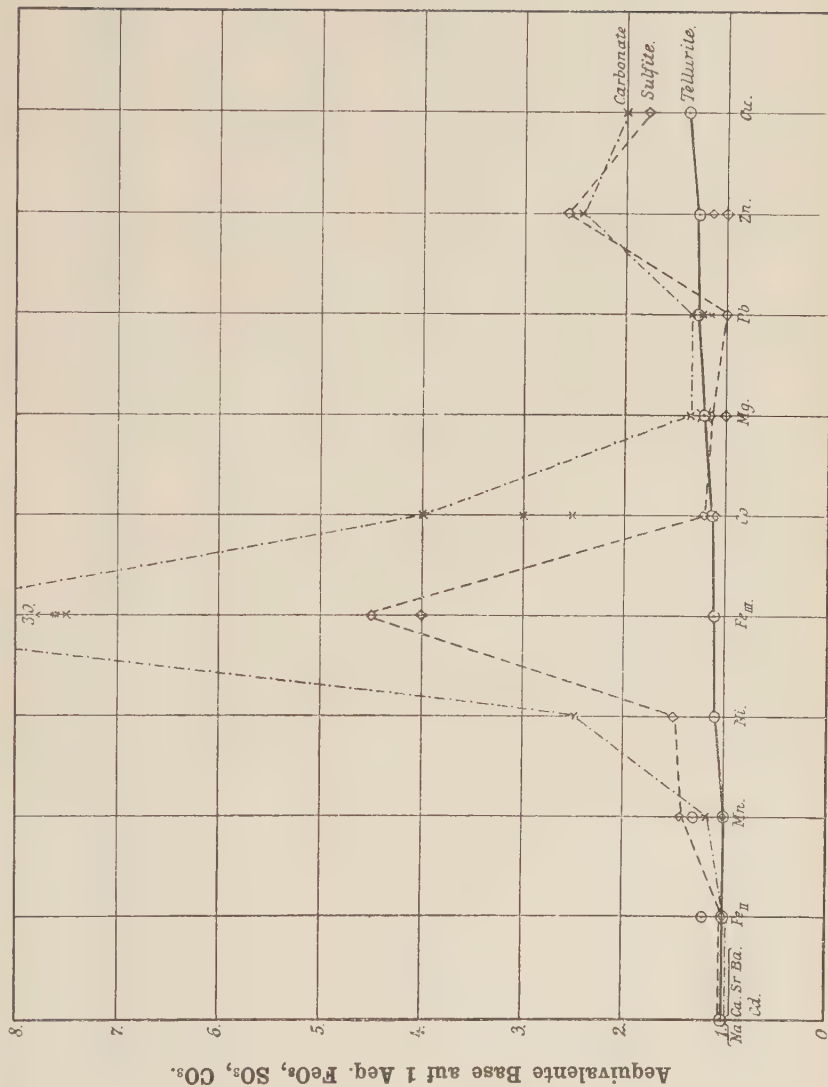


Tabelle No. 4.

Vergleichende Uebersicht über die Zusammensetzung basischer Tellurite und Tellurate.

